Beiträge zur Kenntnis des Einflusses negativer Atome und Atomgruppen bei Derivaten des Acetonitrils und Acetamids

Steinkopf, Wilhelm

1910

BEITRÄGE
ZUR
KENNTNIS DES EINFLUSSES NEGATIVER ATOME UND ATOMGRUPPEN BEI DERIVATEN DES ACETONITRILS UND ACETAMIDS.

HABILITATIONSSCHRIFT
ZUR
ERLANGUNG DER VENIA LEGENDI FÜR CHEMIE
AN DER
GROSSHERZOGL. BADISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
FRIDERICIANA ZU KARLSRUHE

VORGELEGT
VON

DR.-ING. **WILHELM STEINKOPF**
AUS STASSFURT.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1910.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Eine gewaltige Menge organischer Verbindungen, von den einfachsten bis zu den kompliziertesten, sind im Laufe einer verhältnismäßig kurzen Zeit dargestellt, untersucht und beschrieben worden; immer tiefer dringt der menschliche Geist in die Geheimnisse der organischen Welt ein; längst ist es ihm gelungen, eine Reihe äußerst komplizierter tierischer und pflanzlicher Produkte nicht nur ihrer Konstitution nach zu erkennen, sondern auch auf synthetischem Wege darzustellen, und immer näher kommt er dem Ziele, auch die verwickeltsten aller organischen Gebilde, die Eiweißstoffe, zu synthetisieren.

Und bei diesem Streben nach der Erkenntnis der komplizierteren Körper bleibt naturgemäß manch einfaches Körperchen unbeachtet am Wege liegen, obgleich meiner Ansicht nach gerade die Darstellung einfacher Stoffe für die synthetisch-organische Chemie zum Aufbau höherer Verbindungen von großer Wichtigkeit ist.

Ein solch einfacher, lange vergebens gesuchter Körper ist das Nitroacetonitril. An und für sich würde er kaum besonderes Interesse beansprucht haben, wenn nicht Kekulé[1]) ihn vor mehr als 50 Jahren für identisch mit der Knallsäure gehalten hätte, eine Meinung, die erst zu Beginn der achtziger Jahre durch die Arbeiten von Steiner[2]) und Divers[3]) und

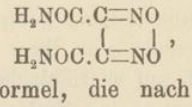
---

[1]) Kekulé, Ann. Chem. **101**, 206 (1857); **105**, 281 (1858).
[2]) Steiner, Ber. **16**, 1484, 2420 (1883).
[3]) Divers, Journ. of the Chem. Soc. **45**, 15 (1884).

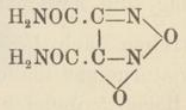
später durch die Untersuchungen von Scholl[1]), Nef[2]) und L. Wöhler[3]) widerlegt worden ist.

Obwohl so die Darstellung des Nitroacetonitrils zur Erkennung seiner Nichtidentität mit Knallsäure keine Notwendigkeit mehr war, so war das historische Interesse daran doch noch immer groß genug, um die Mühe, die zu seiner Darstellung aufgewendet wurde, zu rechtfertigen.

Übrigens sind von Steiner[4]) durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf fulminursaures Ammon zwei Körper erhalten worden, ein bei 40° und ein bei 216° schmelzender deren ersteren er als Nitroacetonitril, deren zweiten er als ein Polymeres davon bezeichnete. Daß eine bei 40° schmelzende Verbindung kaum als Nitroacetonitril aufgefaßt werden kann, geht schon aus Analogiegründen hervor; außerdem gibt der Körper keine Nitrolsäurereaktion auf primäre Nitrokörper. Der bei 216° schmelzende Körper wurde später von Ulpiani und Bernhardini[5]) als das Dinitrososuperoxyd des Succinamids,



nachgewiesen, eine Formel, die nach den Untersuchungen Wielands[6]) in die entsprechende Furoxanformel



abzuändern ist.

Die Bildung des sog. Nitroacetonitrils war eine der wesentlichsten Stützen für die von Steiner[7]) vertretene Auffassung der Fulminursäure als Cyannitroacetamid. Diese Auffassung hatte dadurch viel an Wahrscheinlichkeit gewonnen, daß Nef[8]) die Identität des Cyanisonitrosoacetamids mit der

---

[1]) Scholl, Ber. **23**, 3505 (1890); **24**, 573 (1891); **32**, 3492 (1899); **34**, 1441 (1901).

[2]) Nef, Ann. Chem. **280**, 275 (1894).

[3]) L. Wöhler, Ber. **38**, 1351 (1905).

[4]) Steiner, Ber. **9**, 781 (1876).

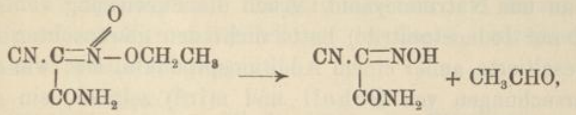
[5]) Ulpiani u. Bernhardini, Gaz. chim. ital. **35**, II, 1 (1905).

[6]) Wieland, Ann. Chem. **367**, 81 (1909).

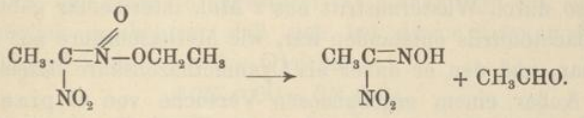
[7]) Steiner, a. a. O.

[8]) Nef, Ann. Chem. **280**, 331 (1894).

Desoxyfulminursäure nachgewiesen hatte, die ihrerseits, wie Seidel[1]) beobachtete, aus Fulminursäureester beim Kochen mit Wasser neben Acetaldehyd entsteht. Nef erklärte die Bildung durch intramolekulare Oxydation:



wie er sie analog beim Dinitroäthanester[2]) hatte nachweisen können:



Da nun, wie ich fand, fulminursaures Ammonium weder mit Diazoniumsalzen, noch mit salpetriger Säure eine Reaktion auf sekundäre Nitrokörper gab, war mir damals die Steinersche Formulierung fraglich geworden, und es erschien daher in Hinblick auf die Konstitution der Fulminursäure von großer Wichtigkeit nachzuweisen, daß das wahre Nitroacetonitril tatsächlich mit dem Steinerschen, aus Fulminursäure erhaltenen, nicht identisch ist. Ich beabsichtigte damals auch, eine Synthese der Fulminursäure durchzuführen. Nach der vor kurzem erschienenen schönen Arbeit von Conrad und Schulze[3]) ist dies indes überflüssig geworden. Sie konnten aus Cyanacetamid, Natriumnitrit und Eisessig ebenso wie aus dem schon früher von Müller[4]) beschriebenen Isonitrosocyanessigester und konzentriertem Ammoniak Isonitrosocyanacetamid darstellen, das durch Oxydation ein Nitrocyanacetamid lieferte, das völlig identisch mit Fulminursäure war. Zum gleichen Ziele gelangten sie durch Oxydation des Isonitrosocyanessigesters und Behandeln des so entstehenden Nitrocyanessigesters mit Ammoniak. Die Steinersche Auffassung der Fulminursäure ist durch diese Arbeiten einwandfrei bewiesen worden.

---

[1]) Seidel, Ber. **25**, 2756 (1892).
[2]) Nef, Ann. Chem. **280**, 286 (1894).
[3]) Conrad u. Schulze, Ber. **42**, 735 (1909).
[4]) Müller, Ann. chim. (7) **1**, 504.

Die ersten Versuche, Nitroacetonitril zu synthetisieren, stammen von Scholl; sie führten aber nicht zum Ziele. Er ließ Bromcyan auf Natrium-aci-Nitromethan[1]) einwirken, erhielt jedoch statt des erwarteten Nitroacetonitrils Bromnitromethan und Natriumcyanid. Auch die Einwirkung von Silbernitrit auf Jodacetonitril[1]) hatte nicht den gewünschten Erfolg. Es resultierte außer einem Additionsprodukte, das, wie spätere Untersuchungen von Scholl und mir[2]) zeigten, ein solches von Jodacetonitril an Silbernitrat war, ein Körper der empirischen Formel $C_4H_2N_4O_3$, der nach der Meinung Scholls ebenso durch Wasseraustritt aus 2 Mol. intermediär gebildeten Nitroacetonitrils entstanden war, wie Methazonsäure aus Nitromethan, und den er daher als Cyanmethazonsäure bezeichnete.

Außer einem ergebnislosen Versuche von Ulpiani und Ferretti[3]), die, noch immer in dem Wahne, das Steinersche Nitroacetonitril sei das richtige, es, analog der Darstellung aus Fulminursäure, aus Nitromalonamid und konzentrierter Schwefelsäure gewinnen wollten, statt dessen aber zur später noch zu erwähnenden Oxaminhydroxamsäure gekommen waren, wurden die Arbeiten zur Nitroacetonitrilsynthese erst wieder von mir aufgenommen.

Die Abspaltung von Wasser aus dem von mir aus Nitroessigester und alkoholischem Ammoniak gewonnenen Nitroacetamid mit Hilfe von Phosphorpentoxyd mißlang auch bei vorsichtigstem Arbeiten.[4]) Phosphorpentachlorid ohne Verdünnungsmittel zur Anwendung zu bringen, war nicht möglich, da explosionsartige Einwirkung stattfand; mit Äther als Verdünnungsmittel trat ebenfalls nicht das gewünschte Resultat ein.[5]) Auch die Umsetzung von Bromnitromethan und Kaliumcyanid wurde ohne Resultat versucht; eine Nitrierung des Cyanessigesters, die zum Nitrocyanessigester führen sollte, der dann durch Verseifung Nitrocyanessigsäure und durch Kohlen-

---

[1]) Scholl, Ber. **29**, 2415 (1896).

[2]) Scholl u. Steinkopf, Ber **39**, 4393 (1906); s. a. Steinkopf, „Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils“, Dissert., Karlsruhe 1906, S. 22.

[3]) Ulpiani u. Ferretti, Gaz. chim. ital. **32**, I, 205 (1902).

[4]) Steinkopf, Dissertation, Karlsruhe 1906, S. 16.

[5]) Steinkopf u. Bohrmann, Ber. **40**, 1633 (1907).

dioxydabspaltung Nitroacetonitril liefern sollte, ließ sich auf keine Weise bewerkstelligen.[1])

In Gemeinschaft mit L. Bohrmann[2]) habe ich dann den Gedanken verfolgt, aus dem noch unbekannten Cyanformaldehyd und Hydroxylamin Oximidoacetonitril darzustellen und dieses zu Nitroacetonitril zu oxydieren, entsprechend folgenden Formulierungen:

$$CN.CHO \xrightarrow{H_2NOH} CN.CH:NOH \xrightarrow{O} CN.CH_2NO_2.$$

Eine alte Angabe C. Böttingers[3]), daß wasserfreie Blausäure ein gutes Lösungsmittel für Kohlenoxyd sei, ließ es als möglich erscheinen, daß sich bei dieser Lösung Cyanformaldehyd bilde nach der Gleichung:

$$HCN + CO = CN.COH.$$

Aber obwohl die Versuche bei den verschiedensten Temperaturen durchgeführt wurden, ließ sich weder Bildung des gewünschten Aldehyds, noch überhaupt Lösung von Kohlenoxyd in Blausäure beobachten, so daß anzunehmen ist, daß entweder die Arbeiten von Böttinger unter anderen Bedingungen durchgeführt wurden, oder daß seinen Angaben fehlerhafte Beobachtungen zugrunde liegen.

Untersuchungen, die dazu dienen sollten, den Aldehyd aus Dichloracetonitril mit Hilfe von Metalloxyden, wie Bleioxyd oder Calciumoxyd, zu gewinnen, führten weder in Benzol- noch in wäßriger Lösung zum Ziele.

So ging man daran, das Oximidoacetonitril direkt aus Dichloracetonitril und Hydroxylamin darzustellen im Sinne der Gleichung:

$$CN.CHCl_2 + H_2NOH = CN.CH:NOH + 2HCl.$$

Für solche Oximbildung lagen von V. Meyer[4]) durchgeführte Analogiefälle vor; er hatte z. B. aus dem unsym-

---

[1]) Steinkopf, Dissertation, S. 17. — Inzwischen ist Nitrocyanessigester, wie oben erwähnt, von Conrad und Schulze durch Oxydation von Isonitrosocyanessigester gewonnen worden. Nach den später zu erwähnenden Verseifungsversuchen mit Fulminursäure ist es jedoch mehr als zweifelhaft, ob sich aus dem Ester eine Nitroacetonitrildarstellung realisieren läßt.

[2]) Steinkopf u. Bohrmann, a. a. O.

[3]) C. Böttinger, Ber. **10**, 1122 (1877).

[4]) V. Meyer, Ber. **15**, 1164 (1882).

metrischen Dichloraceton das entsprechende Dioxim erhalten können:

$$CH_3.CO.CHCl_2 \xrightarrow{2\,NH_2OH} CH_3.C(:NOH).CH(:NOH).$$

Zu bedenken war allerdings, daß das Hydroxylamin mit der Cyangruppe unter Bildung eines Amidoxims reagieren konnte:

$$CHCl_2.CN + H_2NOH = CHCl_2.C(NH_2)(:NOH).$$

Diese Befürchtung erwies sich als richtig. Bei der Einwirkung von wäßriger, neutraler Hydroxylaminlösung entstand beim Schütteln schon nach wenigen Minuten Dichloräthenylamidoxim; erst bei weiterer Behandlung mit überschüssigem Hydroxylamin in der Wärme reagierten auch die beiden Chloratome unter Bildung von Oximidoäthenylamidoxim:

$$CHCl_2.C(NH_2)(:NOH) + 2\,NH_2OH = CH(:NOH).C(NH_2)(:NOH) + 2\,HCl.$$

Während die Amidoxime, deren erste Vertreter von Tiemann[1]) dargestellt worden sind, im allgemeinen erst bei langdauernder Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrile selbst in alkoholischer Lösung entstehen (beim Methenylamidoxim muß die Lösung 48 Stunden, beim Äthenylamidoxim 60—80 Stunden lang bei 30°—40° stehen), war die ungemein plötzliche Entstehung dieses ersten am α-Kohlenstoffatom halogenierten Amidoxims auffällig. Dieser großen Bildungsgeschwindigkeit entsprach im Gegensatz zu den nicht halogenierten Amidoximen eine relativ große Beständigkeit gegen Wasser, indem selbst nach einigem Kochen damit kein Hydroxylamin abgespalten werden konnte. Erst nach einstündigem Erhitzen im Rohre auf 100° oder beim Erhitzen mit Alkalien trat Hydroxylaminabspaltung ein.

Es war wohl von vornherein anzunehmen, daß sowohl die leichte Bildung wie die Beständigkeit des Dichloräthenylamidoxims in direkter Beziehung zu der Anwesenheit der negativen Chloratome standen, und nähere Untersuchungen an anderen negativ substituierten Amidoximen haben das bestätigt. Es ist eine ganze Reihe von α-halogenierten Amidoximen dargestellt worden, und zwar außer den schon erwähnten Dichlor- das Mono- und Trichloräthenylamidoxim, Mono-, Di- und Tribrom-

---

[1]) Tiemann, Ber. 17, 128 (1884).

äthenylamidoxim und Jodäthenylamidoxim.[1]) Sie alle lassen sich wesentlich leichter darstellen, als die nicht halogenierten; Bildungsgeschwindigkeit und Beständigkeit sind direkt proportional der Anzahl der eingeführten Halogene, dagegen indirekt proportional deren Molekulargewicht, so daß die Jodkörper schwieriger entstehen als die Brom-, und diese wieder als die Chlorkörper.

Eine relativ leichte Darstellbarkeit zeigen übrigens auch andere negativ substituierte Amidoxime, so das β-Trichlor-α-oxypropenylamidoxim[2]), $CCl_3.CH(OH).C(NH_2)(:NOH)$, über dessen Beständigkeit gegen Wasser man keine Angaben findet, ebenso das Cyanäthenylamidoxim[3]), $CN.CH_2.C(NH_2)(:NOH)$, das sich aber beim Kochen mit Wasser, ja schon beim Stehen an feuchter Luft zersetzt, und das Oxalendiamidoxim[4]), $(HON:)(NH_2)C.C(NH_2)(:NOH)$, das man aus Wasser ohne Zersetzung umkristallisieren kann.

Sonst verhalten sich die halogenierten Amidoxime wie die übrigen. Mit Chlorwasserstoff bilden sie Hydrochloride, mit Essigsäureanhydrid in der Kälte oder beim schwachen Erwärmen Acetylverbindungen; bei längerer Behandlung in der Wärme scheinen sie zum Teil Azoxime zu bilden, zum Teil völlig unter Herausnahme des Halogens zerstört zu werden. Mit Eisenchlorid geben sie charakteristische Färbungen, mit Kupfersalzen bilden sie gefärbte Niederschläge. Mit Alkalien geben sie zum Teil grüne Färbungen, wahrscheinlich infolge Umlagerung der Isonitrosoform in die echte Nitrosoform, die aber unbeständig sind und z. B. beim Dichloräthenylamidoxim in amorphe Verbindungen übergehen, die offenbar Gemische mehrerer höher molekularer Körper sind.

Trichlor- und Dichloräthenylamidoxim reagieren in der Wärme mit einem zweiten Molekül Hydroxylamin unter Bildung von Chloroximido- bzw. Oximidoäthenylamidoxim,

$CCl(:NOH).C(NH_2)(:NOH)$ bzw. $CH(NOH)C(NH_2)(:NOH)$.

---

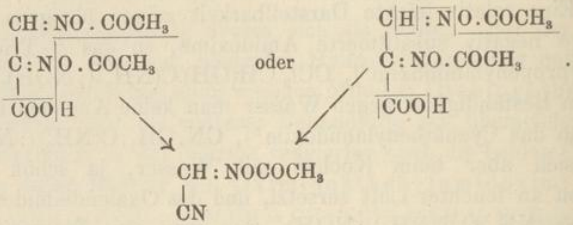
[1]) S. a. Steinkopf u. Bohrmann, Ber. **40**, 1633 (1907); Steinkopf u. Grünupp, Ber. **41**, 3569 (1908).

[2]) Richter, Ber. **24**, 3676 (1891).

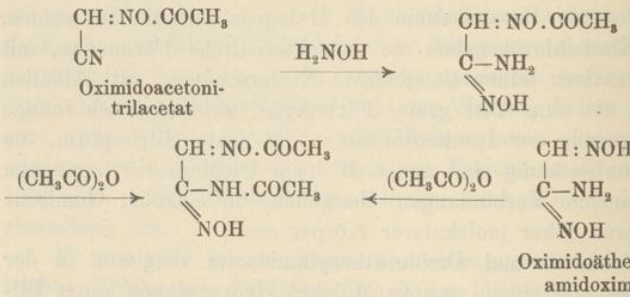
[3]) Schmidtmann, Ber. **29**, 1168 (1896).

[4]) E. Fischer, Ber. **22**, 1931 (1889)

Letzteres konnte in eine Diacetylverbindung übergeführt werden, die zur Konstitutionsbestimmung des von Söderbaum[1]) aus der Diacetylverbindung der Dioximidopropionsäure durch Erhitzen unter Kohlendioxyd- und Essigsäureabspaltung erhaltenen Körpers benutzt wurde. Söderbaum schrieb seiner Verbindung auf Grund der Entstehung die Formel eines Oximidoacetonitrilacetats zu:



Dies konnte durch Einwirkung von Hydroxylamin in eine Monoacetylverbindung des Oximidoäthenylamidoxims und dieses durch Essigsäureanhydrid in dieselbe Diacetylverbindung übergeführt werden, die man beim Behandeln von Oximidoäthenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid bekommt, entsprechend folgendem Schema:



Die Richtigkeit der Söderbaumschen Auffassung war somit bewiesen; für mich war das damals von Wichtigkeit, da ich ev. dem Versuch näher treten wollte, aus Oximidoacetonitrilacetat Nitroacetonitril herzustellen.

Interessant war es, die Einwirkung von Metallsalzen auf Oximidoäthenylamidoxim zu untersuchen, das in der Mitte

[1]) Söderbaum, Ber. **25**, 912 (1892).

zwischen einem Dioxim und einem Diamidoxim steht. 1,2-Diamine geben mit Metallen[1]), wie Ni-, Pt-, Co-Verbindungen der Form $(Ni\,3\,En)x_2$, $(Pt\,2\,En)x_2$, $(Co\,3\,En)x_3$ [2]); α-Dioxime geben sog. Dioximine der Formel Me $(Dioxim)_2$.[3]) Oxalendiamidoxim, das zugleich Diamin und Dioxim ist, gibt, wie Tschugaeff und Surenjanz[4]) gezeigt haben, zwei Arten von Verbindungen, solche der Form $Ni(OxH)_2 . 2\,H_2O$ [5]) und solche der Form $(Ni\,3\,OxH_2)Cl_2$, je nach der Einwirkung von einem Molekül Nickelsalz auf zwei oder vier Moleküle Oxalendiamidoxim. Oximidoäthenylamidoxim lieferte nur eine Verbindung der Form $Ni(OMe_2H)_2$.[6])

Auch Chloroximidoäthenylamidoxim bildet mit Nickelsalzen Verbindungen, die aber nicht näher untersucht worden sind. —

Bei der Darstellung von Mono- und Tribromäthenylamidoxim verursachte die Reinigung der Körper große Schwierigkeiten, da sie nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Insbesondere entstand neben dem Tribromprodukt auch beim Arbeiten bei sehr tiefen Temperaturen stets ein äußerst hygroskopischer Körper (vielleicht Bromoximidoäthenylamidoxim), der von dem reinen Produkt nur sehr schwer getrennt werden konnte. Nach vielen vergeblichen Kristallisationsversuchen gelang eine Reinigung durch Ausfällen der Verunreinigungen mit Äther aus der konzentrierten alkoholischen Lösung; dabei fiel aber ein großer Teil der gewünschten Substanz mit aus und ging so verloren. Das Dibromäthenylamidoxim hingegen ließ sich in wohlausgebildeten Kristallen erhalten.

Das eigentümliche Verhalten aller dieser halogensubstituierten Amidoxime, die Leichtigkeit ihrer Bildung und die Schwierigkeit ihres Zerfalls, stand offenbar, wie schon gesagt, in naher Beziehung zu der Anwesenheit der Halogenatome.

---

[1]) Jörgensens, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 1; **41**, 429, 440.

[2]) A. Werner, Z. f. anorg. Chem. **21**, 201; N. Kurnakoff, Journ. d. russ. phys. Ges. **31**, 688; A. Werners „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie".

[2]) En = Äthylendiamin.

[3]) Tschugaeff, Z f. anorg. Chem. **46**, 144; Ber. **39**, 2692 (1906).

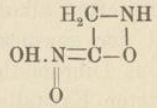
[4]) Tschugaeff u. Surenjanz, Ber. **40**, 181 (1907).

[5]) OxH_2 = Oxalendiamidoxim.

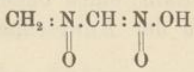
[6]) OMe_2H_2 = Oximidoäthenylamidoxim.

Ich vermutete, daß es nicht die Halogenatome als solche, sondern ihr negativer Charakter wäre, der diese Eigenschaften hervorrief, und beschloß, auch andere negativ substituierte Amidoxime darzustellen und in dieser Hinsicht zu untersuchen. Von Interesse waren da besonders nitro- und phenylsubstituierte Amidoxime. Um aber Nitroäthenylamidoxim herzustellen, bedurfte ich wiederum des Nitroacetonitrils, dessen Darstellung ich jetzt zunächst weiter ins Auge faßte.

Inzwischen war eine Arbeit von W. Meister[1]) erschienen über die Konstitution der Methazonsäure, deren Natriumsalz schon 1876 von Friese[2]) durch Einwirkung von Ätzalkalien auf Nitromethan erhalten worden war. Lecco[3]) hatte kurze Zeit darauf die freie Säure dargestellt. Die ersten, die über die Konstitution dieses Körpers eine Vermutung äußerten, waren Dunstan und Goulding[4]); sie stellten fest, daß Methazonsäure durch Hydrolyse zerfällt in CO_2, HCN, NH_2OH, HNO_3, NH_3 und HCOOH; Oxydation lieferte unter Zerfall des ganzen Moleküls CO_2, HCN und HNO_3; bei der Reduktion resultierten HCOOH, NH_3 und Harz. In Analogie der Isoxazolbildung bei der Behandlung von Nitroäthan bzw. Nitrobutan mit Alkalien stellten sie für die Methazonsäure die Formel auf:



Im Gegensatz hierzu glaubte Scholl[5]), den Zerfall der Methazonsäure in monocarbonidische Spaltstücke besser durch die Formulierung



erklären zu können.

In der erwähnten Arbeit stellte Meister diesen Formeln

---

[1]) W. Meister, „Konstitution der Methazonsäure". Dissertation, Zürich 1906, u. Ber. **40**, 3435 (1907).

[2]) Friese, Ber. **9**, 394 (1876).

[3]) Lecco, Ber. **9**, 705 (1876).

[4]) Dunstan u. Goulding, Journ. chem. soc. Trans. **1900**, S. 126.

[5]) Scholl, Ber. **34**, 862 (1901).

eine neue gegenüber; er bezeichnete die Methazonsäure als β-Nitro- (bzw. Isonitro-)acetaldoxim:

$$\begin{array}{l} CH:NOOH \\ | \\ CH:NOH \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{l} CH_2NO_2 \\ | \\ CH:NOH \end{array}.$$

Konnte er auch diese Konstitution durch eine einwandfreie Synthese nicht völlig sicherstellen, so brachte er doch dafür so schwerwiegende Beweise, daß die vorgeschlagene Formulierung zum mindesten sehr wahrscheinlich wurde.

Entsprach sie den Tatsachen, so war zu hoffen, daß man durch Wasserentziehung daraus Nitroacetonitril herstellen könne, vorausgesetzt, daß in der Methazonsäure, wie es aus Analogiegründen bei einem Methanabkömmling anzunehmen war, die Oximgruppe sich in Synstellung zum Wasserstoff befindet:

$$\begin{array}{l} NO_2CH_2.C\,H \\ \quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad N\,OH \end{array} = NO_2CH_2.CN + H_2O.$$

Eine solche Nitrildarstellung wäre zugleich der beste Beweis für die Meistersche Methazonsäureformel gewesen.

Von Wichtigkeit war dabei die Wahl des wasserentziehenden Mittels; da man das Nitril für sehr zersetzlich hielt, mußte, um Temperaturerhöhung und damit vorzeitige Weiterzersetzung möglichst zu vermeiden, die Wasserabspaltung bei relativ tiefer Temperatur vorgenommen werden. Da ferner nicht anzunehmen war, daß das Nitril durch Destillation sich von etwaigen Verunreinigungen trennen lassen würde, war ein solches wasserentziehendes Mittel zu wählen, das bei der Reaktion keinen Rückstand hinterließ. Diesen Anforderungen schien Thionylchlorid zu entsprechen; es reagiert meist schon bei gewöhnlicher Temperatur oder mäßigem Erwärmen und entwickelt bei der Wasserabspaltung nur gasförmige Produkte, nämlich Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff. Zur Darstellung von Nitrilen, allerdings nicht aus Oximen, sondern aus Amiden, war es schon von Michaelis und Siebert[1]) mit Vorteil verwendet worden.

Schwierigkeiten bereitete sodann im Anfang die Darstellung der Methazonsäure. Zwar waren die ursprünglichen

---

[1]) Michaelis u. Siebert, Ann. Chem. **274**, 312 (1893).

Vorschriften durch Meister schon erheblich verbessert worden; man erhielt jedoch nach seiner Methode die Säure stets in einen roten Sirup eingebettet und das dadurch nötig gewordene Umkristallisieren aus Chloroform verursachte stets größere Verluste. Es wurde nun gefunden, daß, wenn man bei dem Neutralisieren des Natriummethazonats auch den geringsten Überschuß an Schwefelsäure vermeidet, und wenn man ferner die in Äther aufgenommene Säure in der Weise vom Äther befreit, daß man die Schale mit der ätherischen Lösung auf einem Bade von konzentrierter Schwefelsäure schwimmen läßt, mit der ein evakuierter Exsikkator über die Hälfte angefüllt ist, so daß die Verdunstung sehr schnell und unter völliger Abwesenheit von Feuchtigkeit verläuft, daß dann die Methazonsäurekristalle in fast völlig reinem Zustande ohne das rote Öl in einer Ausbeute von 90 % erhalten werden können.[1])

Allein der Umstand, daß das bei der Neutralisation mit Schwefelsäure gebildete Natriumsulfat zu seiner Lösung einer relativ großen Wassermenge bedarf, aus der dann die Säure erst durch wiederholtes Ausäthern und Verdunsten des Äthers gewonnen wurde, bedingte vor allem ziemliche Zeitverluste. Es gelang, die Methode nach Ersatz der Schwefelsäure durch konzentrierte Salzsäure so auszuarbeiten, daß die Methazonsäure beim Neutralisieren aus der dabei entstehenden gesättigten Kochsalzlösung direkt in fast reiner Form in feinen Kriställchen ausfiel, die nur durch Abpressen auf Ton von anhaftender Feuchtigkeit befreit zu werden brauchten.[2])

Läßt man Thionylchlorid auf Methazonsäure[3]) einwirken so tritt nach anfänglicher langsamer Gasentwicklung plötzlich eine explosionsartig verlaufende Zersetzung unter Verkohlung der ganzen Masse ein. Es war daher nötig, zur Herabsetzung der Reaktionsintensität mit einem Verdünnungsmittel zu arbeiten. Wegen seines tiefen Siedepunktes und seiner Indifferenz gegen Thionylchlorid wurde hierzu Äther verwendet. In der Tat trat bei größerer ätherischer Verdünnung bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie keine Reaktion ein; erst beim

---

[1]) Steinkopf u. Bohrmann, Ber. **41**, 1047 (1908).
[2]) Steinkopf, Ber. **42**, 2030 (1909).
[3]) Steinkopf u. Bohrmann, a. a. O.

Erwärmen des Äthers zum Sieden wurde eine Entwicklung von Chlorwasserstoff wahrgenommen. Nachdem zum Schluß die Badtemperatur bis auf etwa 55° erhöht war, erhielt man nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung eine braune, klare Flüssigkeit mit dunkelbraunem Bodensatz, in der das Nitroacetonitril, wenn überhaupt entstanden, gelöst sein mußte.

Da durch Verdunsten des Äthers nur dunkle Schmieren neben festen und harzartigen Substanzen erhalten werden konnten, wurde eine Reinigung des Körpers über sein Ammonsalz versucht. Um die in Äther gelöste Salzsäure und schweflige Säure nach Möglichkeit zu entfernen, wurde im Anfang die Lösung längere Zeit über Kali stehen gelassen. Später, als man die Beständigkeit des Nitroacetonitrils kennen gelernt hatte, wurde der Äther mit kaltem Wasser durchgeschüttelt. Durch Einleiten von trockenem Ammoniak erhielt man ein rotes Ammonsalz, das nach mehrfacher, umständlicher Reinigung der Analyse nach die Zusammensetzung eines Ammonium-aci-nitroacetonitrils zeigte. Durch vorsichtiges Ansäuern seiner wäßrigen Lösung, Ausäthern, Trocknen und Verdunsten des Äthers erhielt man ein eigenartig riechendes Öl von der Zusammensetzung und dem Molekulargewicht des Nitroacetonitrils.

Die Reinigung des Körpers wurde später mehrfach abgeändert. Eine Vakuumdestillation des Rohnitrils ließ sich nicht durchführen. Nur ein kleiner Teil des Öls destillierte ohne Zersetzung; die Hauptmenge zersetzte sich, offenbar durch die Häufung der Verunreinigungen, mit explosionsartiger Heftigkeit.

Dagegen gelang die Reinigung mittels der von mir beschriebenen [1]) Wasserdampfdestillation im luftverdünnten Raume.

Nach der Vakuumwasserdampfdestillation brauchte das Destillat nur mit Äther aufgenommen (Nitroacetonitril ist in Wasser ziemlich löslich), der Äther getrocknet und verdunstet zu werden. Diese Methode führte zwar schneller zum Ziele,

---

[1]) Steinkopf, Chem. Zeitg. 1908, S. 517; siehe auch Fränkel in „Hans Meyer, Synthese und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen, 2. Aufl., S. 71.“

als die Reinigung über das Ammonsalz, war aber mit den gleichen schlechten Ausbeuten verknüpft.

Das Verfahren der Nitrildarstellung wurde später etwas modifiziert. Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, war das Hauptaugenmerk darauf zu richten, daß das Nitril nicht längere Zeit mit dem Chlorwasserstoff in Berührung blieb, da sich sonst in ziemlicher Menge, wie später beschrieben werden wird, Hydroxamoxalsäure-imidchlorid, (C(OH)(: NOH) . CCl(: NH)), bildete. Es wurde deshalb in möglichst konzentrierter, ätherischer Lösung gearbeitet; dadurch wurde zunächst bewirkt, daß sich überhaupt bedeutend weniger Chlorwasserstoff löste; sodann aber trat die Reaktion schon bei tieferer Temperatur ein und konnte ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende geführt werden. Nun wurde der Äther und mit ihm der größte Teil HCl und SO_2 durch einen trockenen Luftstrom rasch abgetrieben; die letzten kleinen Mengen wurden durch Ausschütteln mit etwas Wasser entfernt. Schüttelte man, wie oben beschrieben, die ursprüngliche ätherische Lösung, die noch völlig mit HCl und SO_2 gesättigt war, mit Wasser durch, so trat stets unter Dunkelfärbung eine sehr starke Zersetzung ein; diese wurde bei der neuen Methode wesentlich verringert. Nach dem Entfärben und Trocknen erhielt man ein Nitroacetonitril, das für die meisten chemischen Umsetzungen von genügender Reinheit war.

Zum Beweise für die Konstitution des Nitroacetonitrils diente folgendes: Die Anwesenheit einer primären Nitrogruppe wurde nachgewiesen durch die Konowalowsche Reaktion, die der Körper mit Eisenchlorid in Form einer Rotfärbung zeigte, durch die Bildung eines alkalilöslichen Hydrazons mit Phenyldiazoniumsulfat und durch die rote Farbe der Alkalisalze der mit salpetriger Säure entstehenden Cyanmethylnitrolsäure, die selbst allerdings so unbeständig war, daß sie nicht zur Analyse gebracht werden konnte.

Als Beweis für die Nitrilgruppe wurde die Bildung von Nitroäthenylamidoxim angesehen.

Dem Wunsche, das Nitril durch Verseifung in das schon bekannte Nitroacetamid überzuführen und dadurch seine Konstitution ganz sicher zu stellen, entsprangen eine Reihe von Versuchen, die aber ergebnislos verliefen. Nach den Erfah-

rungen, die sowohl W. Wislicenus[1]), wie ich selbst[2]) am Phenylnitroacetonitril gemacht haben, mußte ich zu dem Schluß kommen, daß α-Nitronitrile einer direkten Verseifbarkeit nur schwer zugänglich sind, indem offenbar die Nitrogruppe einen kräftig stabilisierenden Einfluß auf die Cyangruppe ausübt.

Nun hatte ich anläßlich des Studiums der halogenierten Amidoxime Trijodäthenylamidoxim herstellen wollen, und das dazu nötige unbekannte Trijodacetonitril hatte ich durch Kochen von Trichloracetonitril und Jodkalium in methylalkoholischer Lösung gewinnen wollen. Dabei erhielt ich ein jodfreies, chlorhaltiges Produkt, das ich in gleicher Weise aus Trichloracetonitril und Methylalkohol ohne Jodkalium bekommen konnte, und das seiner Analyse und seinen Eigenschaften nach Trichloracetimidomethyläther[3]) ($CCl_3.C(:NH).OCH_3$) war. Es lag also hier der bis dahin noch nicht beobachtete Fall der Bildung eines freien Imidoäthers aus Nitril und Alkohol ohne Chlorwasserstoff vor, wohl infolge der Häufung der negativen Chloratome, während sonst die von Pinner[4]) eingehend studierten Imidoäther in der Weise dargestellt werden, daß man auf das Gemisch eines Nitrils mit etwas mehr als einem Molekül eines Alkohols ein Molekül Salzsäuregas einwirken läßt:

$$R.CN + R'.OH + HCl = R.C\begin{matrix}=NH \\ O.R'\end{matrix}.HCl.$$

Bei dieser Bildung eines freien Imidoäthers kann sich der Chlorwasserstoff auch nicht durch eine Nebenreaktion aus dem Trichloracetonitril gebildet haben, da sonst das salzsaure Salz des Äthers hätte entstehen müssen, und da, wie weiter unten angegeben, der Äther durch Chlorwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort zersetzt wird.

Der freie Imidoäther ist ein beständiger Körper von angenehmem, etwas an Terpene erinnerndem Geruche, der unzersetzt destilliert werden kann. Mit Anilin bildet er Tri-

---

[1]) Wislicenus u. Endres, Ber. **35**, 1757 (1902).
[2]) Steinkopf u Benedek, Ber. **41**, 3595 (1908).
[3]) Steinkopf, Ber. **40**, 1643 (1907).
[4]) Pinner, „Die Imidoäther", Berlin 1892.

chloracet-phenylamidin, das beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien Phenylcarbylamin entwickelt, indem wahrscheinlich zuerst neben Carbaminsäure, bzw. deren Zersetzungsprodukten Chloroform und Anilin entstehen:

$$CCl_3.C{=}NH \atop \quad\diagdown NHC_6H_5 + 2H_2O = O:C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown OH\end{matrix} + CHCl_3 + C_6H_5NH_2,$$

die dann unter dem Einflusse des Alkalis in bekannter Weise Carbylamin bilden.

Das Chlorhydrat des Imidoäthers ist, im Gegensatz zu denen anderer Imidoäther, so zersetzlich, daß es nicht isoliert werden konnte. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung oder beim Zersetzen der alkoholischen Lösung mit einem Molekül alkoholischer Salzsäure trat momentan Bildung von Chlorammonium ein. Als ich daher das Chlorhydrat nach der Pinnerschen Methode[1]) aus Trichloracetonitril, Methylalkohol und Chlorwasserstoff herstellen wollte erstarrte beim Arbeiten in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung, sobald ein Molekül Chlorwasserstoff eingeleitet war, die Mischung zu weißen Kristallen, die nach Schmelzpunkt und Analyse Trichloracetamid waren (Schmelzpunkt angegeben 141°; gef. 138°—140°; ber. Cl 65,54; gef. 66,07). Es hatte sich demnach das zuerst gebildete Trichloracetimidomethyläther-chlorhydrat sofort in Chlormethyl und Trichloracetamid gespalten, eine Reaktion, die bei den Chlorhydraten anderer Imidoäther erst bei höherer Temperatur eintritt:

$$CCl_3.C{=}NH_2Cl \atop \quad\diagdown OCH_3 = CCl_3.C.NH_2 \atop \qquad\quad \| \atop \qquad\quad O + CH_3Cl.$$

Einen weiteren Fall der direkten Bildung freier Imidoäther aus Nitril und Alkohol habe ich nicht beobachten können. Weder Dichloracetonitril, noch Chloralcyanhydrin reagieren im gewünschten Sinne; durch Erhitzen von Trichloracetonitril mit Äthylalkohol den Trichloracetimidoäthyläther darzustellen, gelang nur in so minimaler Menge, daß er lediglich durch den dem Methyläther ähnlichen Geruch nachgewiesen werden konnte.

---

[1]) Pinner, a. a. O.

Die Unbeständigkeit des salzsauren Trichloracetimidomethyläthers schob ich, wie gesagt, auf die Anwesenheit der negativen Chloratome. War dieser Schluß richtig, so lag auch die Möglichkeit vor, daß Nitroacetonitril infolge der Anwesenheit der negativen Nitrogruppe bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol durch Zerfall des primär entstehenden Nitroacetimidomethylätherchlorhydrats Nitroacetamid liefern würde, entsprechend der Gleichung:

$$NO_2.CH_2.CN + CH_3OH + HCl \longrightarrow \left[\begin{matrix} NO_2.CH_2.C{=}NH_2Cl \\ \diagdown \\ OCH_3 \end{matrix}\right]$$

$$\longrightarrow NO_2.CH_2.CONH_2 + CH_3Cl.$$ [1])

Leitet man in eine Lösung von einem Molekül Nitroacetonitril in einem Molekül Methylalkohol unter Kühlung mit einer Kältemischung trockenen Chlorwasserstoff ein, so tritt nach wenigen Minuten unter Gasentwicklung und Aufsieden heftige Reaktion ein. Dabei scheidet sich ein festes Produkt aus, dessen Menge sich beim Stehenlassen über Nacht noch wesentlich vermehrt. Dieser feste Körper erweist sich beim Behandeln mit Aceton in der Hauptsache als unlösliches Chlorammonium; nur ein sehr kleiner Teil bleibt beim Verdunsten des Acetons zurück und gibt sich durch Analyse und Eigenschaften als Nitroacetamid zu erkennen.

Die Ausbeute daran kann man wesentlich steigern, wenn man die Reaktion in ätherischer Verdünnung vor sich gehen läßt. Sie verliert dann jeden stürmischen Charakter und man erhält leicht in über 40 prozent. Ausbeute reines Nitroacetamid vom Schmelzp. 106°—107°.

Da dieser Schmelzpunkt mit dem des von mir[2]) aus Ammoniumacinitroessigester und des von Ratz[3]) aus Nitromalonsäureester dargestellten Nitroacetamids nicht übereinstimmte (ich fand einen Schmelzpunkt von 101°—102°, Ratz einen solchen von 98°—99°), so habe ich denselben nachgeprüft und gefunden, daß auch dieses Nitroacetamid nach gehöriger Reinigung bei 106°—107° schmilzt. Außerdem stimmen der Mischschmelzpunkt, die Löslichkeitsverhältnisse und die che-

[1]) Steinkopf, Ber. **42**, 617 (1909).
[2]) Steinkopf, Ber. **37**, 4626 (1904).
[3]) Ratz, Monatsh. f. Chem. **25**, 687 (1904).

mischen Reaktionen, wie Salzbildung und Bildung des entsprechenden Dibromkörpers, bei beiden Nitroacetamiden überein.

Die Reaktion zwischen Nitroacetonitril, Methylalkohol und Chlorwasserstoff ist also im gewünschten Sinne verlaufen; die direkte Überführung des Nitroacetonitrils in sein Amid ist geglückt, und damit ist der einwandfreieste Konstitutionsbeweis des Nitrils erbracht worden.

Die Eigenschaften[1]) des Nitroacetonitrils haben in gewisser Weise eine Enttäuschung hervorgerufen, insofern, als man geneigt war, es für eine sehr zersetzliche, nach der Annahme von Scholl[2]) leicht wasserabspaltende Substanz zu halten. In Wirklichkeit ist es ein gegen Wasser und verdünnte Säuren ziemlich beständiges, gelbliches Öl, von ganz schwachem, etwas eigentümlichem Geruche, das man einige Zeit lang an der Luft ohne Zersetzung aufheben kann. In unreinem Zustande läßt es sich nur zu sehr kleinem Teile im Vakuum unzersetzt destillieren; es siedet bei 14 mm Druck bei 96°. Explosiv ist es ebensowenig wie sein Ammoniumsalz; das daraus mit Silbernitrat darstellbare Silbersalz explodiert dagegen in trockenem Zustande mit ziemlicher Heftigkeit.

Wird die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes in der Kälte mit Brom versetzt, so scheidet sich Dibromnitroacetonitril als ein Öl von recht unangenehmem Geruche aus. Der Körper ist von einem gewissen Interesse im Hinblick auf das früher als Dibromnitroacetonitril angesprochene Dibromglyoximperoxyd, von dem er völlig verschieden ist. Er siedet bei 12 mm Druck bei 57°—58°, also wesentlich tiefer als das nichtbromierte Produkt, und ist so ein weiteres Beispiel für die zuweilen beobachtete Erscheinung, daß die Flüchtigkeit von Cyaniden mit der Einführung negativer Atome oder Atomgruppen zunimmt.[3])

In analoger Weise erhält man durch Einleiten von Chlor

---

[1]) Steinkopf u. Bohrmann, Ber. **41**, 1044 (1908).

[2]) Scholl, Ber. **29**, 2415 (1896).

[3]) Siedepunkt von Chloracetonitril = 123°—124°, Dichloracetonitril = 112°—113°, Trichloracetonitril = 83°—84°.

Siedepunkt von Cyanessigester = 207°, Chlorcyanessigester = 190°.

Siedepunkt von Cyanacetessigester = 119° (15—20 mm), Dichlorcyanacetessigester = 90°—105° (20—25 mm).

in eine wäßrige Lösung des Ammonsalzes das Dichlornitroacetonitril[1]) als ein Öl vom Siedepunkte 39° bei 21 mm Druck. Auch hier zeigt sich die eben besprochene Erscheinung der Siedepunktserniedrigung. Die Substanz reizt die Augen zu Tränen und besitzt einen ähnlich unangenehmen Geruch, wie das Dibromnitroacetonitril.

Die schon erwähnte Cyanmethylnitrolsäure, CN. C(:NOH).NO_2[2]), bildet sich aus dem Nitril oder seinem Ammonsalze bei der Einwirkung von Natriumnitrit und kalter Schwefelsäure. Der Körper kristallisiert aus Äther beim Verdunsten in Form schöner Drusen; er ist so zersetzlich, daß seine Zusammensetzung lediglich aus seinen Eigenschaften und seiner Bildungsweise, nicht aber durch die Analyse ermittelt werden konnte.

Läßt man auf Nitroacetonitril Anilin einwirken, so erhält man, bei reinem Nitril sofort, bei unreinem erst nach einiger Zeit, ein kristallinisches Produkt, das, wenn die Darstellung bei guter Kühlung geschah, fast rein weiß aussah; ist die Herstellung mit Temperaturerhöhung verbunden, so besitzt es eine intensiv gelbe Farbe, die auch durch Umkristallisieren nicht zu entfernen ist. Der Analyse nach besteht es aus einem Molekül Nitroacetonitril und einem Molekül Anilin. Ähnliche Produkte erhält man auch aus anderen primären, aromatischen Aminen; näher untersucht wurden noch die aus o-Toluidin und m-Xylidin. Durch verdünnte Säuren werden die Körper gespalten in Nitroacetonitril und salzsaures Amin, durch Ammoniak in Nitroacetonitrilammoniak und freie Base. Beim Erwärmen mit Alkalien oder Oxydationsmitteln bildet sich Carbylamin.

Für die Konstitution dieser Verbindungen liegen drei Möglichkeiten vor: Sie können Molekularverbindungen sein. Gerade in letzter Zeit ist von A. Werner[3]) nachgewiesen worden, daß auch aliphatische Nitrokörper zur Bildung solcher Molekularverbindungen mit Aminen Neigung zeigen. Gegen diese Annahme spricht aber die Farblosigkeit der erhaltenen Produkte.

---

[1]) Steinkopf, Ber. 42, 619 (1909).
[2]) Steinkopf, Ber. 42, 619 (1909).
[3]) Werner, Ber. 42, 4327 (1909).

Sie können ferner Salze des Nitroacetonitrils sein. Bei der Schwäche der angewandten Base und Säure wäre dies aber kaum in Betracht zu ziehen.

Schließlich können sich die Basen an die Nitrilgruppe unter Bildung von Amidinen anlagern. In der Tat scheint mir diese Auffassung die wahrscheinlichste zu sein, so daß z. B. die Verbindung aus Nitroacetonitril und Anilin als Nitroacetphenylamidin,

$$NO_2.CH_2.C\begin{cases} NH \\ NHC_6H_5 \end{cases},$$

anzusehen wäre; besonders die leichte Bildung von Carbylamin spricht für diese Anschauung. Daß spezielle Amidinreaktionen, wie die Bildung eines Chlorhydrates oder einer Platinchloriddoppelverbindung, mit diesen Körpern nicht durchgeführt werden konnten, liegt an ihrer zu großen Zersetzlichkeit. Bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien sollte man ja eigentlich Bildung von Nitroacetamid erwarten. Wie aber schon früher betont, scheint die Nitrogruppe in α-Stellung zur Cyangruppe dieser eine große Beständigkeit zu verleihen, und dies mag auch der Grund sein, weshalb die Amidine bei der Hydrolyse Nitroacetonitril und nicht Nitroacetamid liefern.

Immerhin müssen noch weitere Beweise für die definitive Auffassung dieser Körper als Amidine beigebracht werden.

Als ich Dibromnitroacetonitril mit Anilin zur Reaktion brachte, um zu sehen, ob damit ein analoges Produkt wie mit Nitroacetonitril entstünde (damit wäre der sicherste Beweis erbracht gewesen, daß in den Verbindungen von Nitroacetonitril mit Aminen keine Salze vorlagen), erhielt ich ein in Äther schwer lösliches Produkt, das der Analyse nach entstanden war aus je einem Molekül Dibromnitroacetonitril und Anilin unter Austritt von einem Molekül Bromwasserstoff. Die einfachste Formulierung dieses Körpers wäre demnach

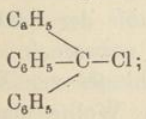
$$\begin{array}{l} C.NO_2.Br(NHC_6H_5) \\ | \\ CN \end{array};$$

ob diese Formel ihm wirklich zukommt, wurde noch nicht festgestellt. Der bei der Reaktion austretende Bromwasserstoff verbindet sich nicht mit überschüssigem Anilin zu ätherunlöslichem Anilinbromhydrat, sondern es entsteht ein ätherlös-

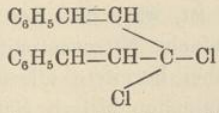
liches Produkt, das bisher noch nicht rein dargestellt werden konnte.

Interessant ist, daß nur ein Bromatom des Dibromnitroacetonitrils mit dem Anilin in Reaktion tritt. Dieses muß also bezüglich seiner Reaktionsfähigkeit gegenüber dem anderen eine bevorzugte Stellung einnehmen. Vielleicht liegen hier ähnliche Verhältnisse vor, wie sie Straus und Ackermann[1]) bei Ketochloriden der Ketone vom Typus des Dibenzalacetons fanden, die ebenfalls ein reaktionsfähiges Chloratom besitzen, während das andere viel träger reagiert. Diese Erscheinung wird durch die v. Baeyersche Annahme erklärt, daß bei geeigneter Substitution einer Methylgruppe das zentrale C-Atom eine vierte, einwertige Gruppe in einer besonderen, von der üblichen abweichenden Art zu binden vermag, die v. Baeyer[2]) als Carboniumvalenz bezeichnete. In geeigneten Lösungsmitteln kann bei derartigen Atomgruppierungen ein Halogen sogar als Ion abdissoziieren.

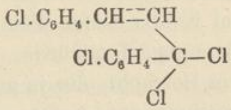
Solche Gruppen liegen vor im



Triphenylchlormethan

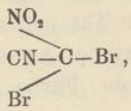


Dicinnamenyldichlormethan



Chlorphenylchlorcinnamenyldichlormethan.

Vorbedingung ist demnach stets eine Häufung ungesättigter, d. h. negativer Gruppen oder Atome. Da Dibromnitroacetonitril diese Vorbedingungen erfüllt,



so ist eine analoge Reaktionsfähigkeit eines Bromatoms durchaus verständlich.

---

[1]) Straus u. Ackermann, Ber. 42, 1804 (1909).

[2]) v. Bayer, Ber. 38, 572 (1905).

In wäßriger Lösung gibt übrigens Dibromnitroacetonitril mit Silbernitrat keinen Niederschlag von Bromsilber, ein Beweis, daß das bevorzugte Bromatom nicht in Ionenform vorhanden ist.

Da die Ausbeuten an Nitroacetonitril bei der Darstellung aus Methazonsäure auch nach der Verbesserung der Methoden noch immer zu wünschen übrig ließen, versuchte ich, es auf anderen Wegen zu erhalten.

Die Darstellung von Cyannitroessigester war mir ja seinerzeit nicht geglückt; nun war aber in neuester Zeit durch die Arbeit von Conrad und Schulze[1]) die Identität der Fulminursäure mit Cyannitroacetamid nachgewiesen worden, und es war denkbar, daß man daraus, analog dem, wie ich es aus Cyannitroessigester gewollt hatte, durch Verseifung Cyannitroessigsäure und daraus durch Kohlendioxydabspaltung Nitroacetonitril gewinnen konnte:

$$CN.CH(NO_2)CO.NH_2 \longrightarrow CN.CH(NO_2).COOH \longrightarrow CN.CH_2.NO_2.$$

Da zudem Fulminursäure aus Knallquecksilber leicht darstellbar ist, wäre dies bei glattem Verlaufe der Reaktion eine sehr einfache Nitroacetonitrildarstellung gewesen.[2])

Dabei bereitete allerdings die Wahl des zur Verseifung anzuwendenden Mittels Schwierigkeiten. Wollte man sie mit Hilfe einer Säure durchführen, so mußte eine solche gewählt werden, die schon bei relativ tiefer Temperatur wirkt, damit die Nitrogruppe nicht angegriffen würde. Als solche kam wohl nur salpetrige Säure in Betracht, die ja auch in anderen Fällen schon häufig zur Verseifung von Amiden mit Vorteil Anwendung gefunden hatte. Hierbei war allerdings zu bedenken, daß es sehr wohl möglich war, daß die salpetrige Säure auf das so entstandene Nitroacetonitril gleich weiter unter Bildung von Cyanmethylnitrolsäure einwirken und so die Reaktion komplizieren würde. Und in der Tat ließ sich auch bei Anwendung theoretischer Mengen stets die Anwesenheit von Cyanmethylnitrolsäure durch die rote Farbe ihrer Alkalisalze nachweisen.[3])

---

[1]) Conrad u. Schulze, Ber. 42, 735 (1909).

[2]) Steinkopf, Ber. 42, 2026 (1909).

[3]) Dadurch wird es klar, warum Fulminursäure mit salpetriger Säure nicht die Reaktion auf Pseudonitrole, sondern die auf Nitrolsäuren

Die Methode wurde daher nicht weiter ausgearbeitet.

Ich versuchte nun die Verseifung mit Hilfe von Kali, obwohl eine ganze Reihe von Bedenken gegen das Gelingen eines solchen Versuches sprach. Bei der Einwirkung siedenden, starken Kalis auf fulminursaures Ammonium erhielt ich wirklich ein schön kristallisierendes Kalisalz, das beim Ansäuern Kohlendioxyd entwickelte. Es lag aber nicht die gewünschte Cyannitroessigsäure vor, sondern der Analyse und den Reaktionen nach war die Verseifung weiter gegangen und es war neutrales nitroessigsaures Kali, KOON : CH . COOK, entstanden. Seine Konstitution ging daraus hervor, daß beim Ansäuern seiner wäßrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure unter Kohlensäureanhydrid-Entwicklung in guter Ausbeute Nitromethan entstand.

Nitroessigsaures Kali ist ein beständiger Körper, den man aus starkem Kali, ev. unter Zusatz von etwas Alkohol, umkristallisieren kann. Er löst sich sehr leicht in Wasser und ist nicht löslich in Alkohol. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung. Mit Bleiacetat tritt Bildung eines weißen, mit Silbernitrat oder Sublimat Bildung eines gelblichen Salzes ein. Alle Salze verpuffen in der Flamme, das Kaliumsalz nur schwach, das Silbersalz ziemlich heftig.

Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich neben Kohlendioxyd Nitromethan, das beim Erhitzen mit den Wasserdämpfen in guter Ausbeute übergeht. Wird die wäßrige Lösung für sich erhitzt, so entsteht unter hydrolytischer Spaltung und Kohlensäure-Entwicklung nur wenig Nitromethan; offenbar unter dem Einfluß des so entstandenen Alkalis tritt dann unter Braunfärbung der Lösung völlige Zersetzung ein.

Die Beständigkeit des nitroessigsauren Kalis gegen heißes, starkes Alkali schien mir verwunderlich. Ich hatte befürchtet, daß dabei entweder die Nitrogruppe gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht werden würde, oder daß, analog der Bildung von Methazonsäure aus Nitromethan, Wasserabspaltung zwischen zwei Molekülen statthaben würde. Dies war ja auch der Grund gewesen, weshalb ich nie gewagt hatte, Nitroacetonitril

---

gibt. Es wird eben sofort unter Verseifung und CO_2-Abspaltung Nitroacetonitril gebildet, das dann weiter Cyanmethylnitrolsäure gibt.

mit starkem Kali zu verseifen. Ich glaubte, daß sich dabei eine Dicyanmethazonsäure bilden würde, und es wäre interessant gewesen zu sehen, ob diese identisch gewesen wäre mit der von Scholl[1]) aus Jodacetonitril und Silbernitrit erhaltenen und als Cyanmethazonsäure bezeichneten Verbindung, deren Bildung ja nach Scholls Annahme ebenfalls auf Wasserabspaltung intermediär gebildeten Nitroacetonitrils beruhte. Nach den bei der Fulminursäure gemachten Erfahrungen versuchte ich auch die Einwirkung von Kali 1:1 auf Nitroacetonitril: ich erhielt in gleicher Weise nitroessigsaures Kali. Daß Nitroacetamid unter den gleichen Umständen ebenfalls nitroessigsaures Kali lieferte, war jetzt eigentlich selbstverständlich. Nun ging ich noch einen Schritt weiter; ich brachte Methazonsäure mit starker Kalilauge zur Reaktion. Nach der Annahme Meisters[2]) sollte die Spaltung der Methazonsäure ihren Weg über das Nitroacetonitril und die Nitroessigsäure nehmen. Entsprach dies der Tatsache, so mußte nach dem beim Nitroacetonitril erzielten Erfolge auch aus Methazonsäure und starkem Kali nitroessigsaures Kali zu erhalten sein. Und das Resultat entsprach den Erwartungen; nitroessigsaures Kali wurde in so guter Ausbeute und solcher Reinheit erhalten, daß man diese Methode als Darstellungsmethode empfehlen kann, zumal es, wie im experimentellen Teile zu berichten ist, gelang, die Gewinnung der Methazonsäure wesentlich zu verkürzen und zu vereinfachen.

Die Bildung der Nitroessigsäure aus der Methazonsäure kann entweder über das Nitroacetonitril gehen. Schon Meister[3]) weist darauf hin, daß der Übergang von Benzaldoxim in Benzonitril selbst beim Kochen mit Sodalösung nicht stattfindet, daß dagegen das Oxim des Thiophens schon beim mäßigen Erhitzen mit konzentrierter Sodalösung in das entsprechende Nitril übergeht; er schließt daraus, daß wahrscheinlich ein aliphatisches Oxim, wie die Methazonsäure, durch Alkalien relativ leicht unter Wasserabspaltung in das entsprechende Nitril zu verwandeln sein müsse.

Es ist aber auch möglich, daß die Bildung der Nitroessig-

[1]) Scholl, Ber. **29**, 2415 (1896).
[2]) Meister, Ber. **40**, 3437 (1907).
[3]) Meister, Dissertation, Zürich 1906, S. 29.

säure über das Nitroacetamid erfolgt, das seinerseits aus der Methazonsäure durch eine Beckmannsche Umlagerung entstanden wäre. Daß eine Beckmannsche Umlagerung zuweilen auch in alkalischer Lösung vor sich gehen kann, dafür dient als Beispiel die von H. Goldschmidt[1]) ausgeführte Umwandlung des Isocarvoxims in das Carvolin durch Natrium und Alkohol; auch A. Skita[2]) nimmt bei der Umlagerung des Oximidoisophoroncarbonsäureesters durch Natrium und Methylalkohol eine Beckmannsche Umlagerung an.

Die Bildung von Nitroessigsäure aus Methazonsäure ist ein weiterer und dabei sehr einfacher Beweis für eine C-C-Bindung in der Methazonsäure und damit ein Konstitutionsbeweis der Methazonsäure selbst; hätten Dunstan und Goulding, statt, wie sie es getan haben müssen, mit verdünntem, mit starkem Alkali gearbeitet, so wäre das Dunkel, das so lange über der Methazonsäure lag, schon wesentlich früher gelichtet worden.

In der Folge gelang es mir, für die Darstellung des nitroessigsauren Kalis eine noch einfachere Methode auszuarbeiten. Ich hielt es für möglich, daß man vom Nitromethan über die Methazonsäure hinweg, aber ohne Isolierung der letzteren, zum nitroessigsauren Kali kommen könnte. Ich ließ Nitromethan bei etwa 50° in überschüssiges Kali 1:1 eintropfen und erhitzte diese so erhaltene Lösung von methazonsaurem Kali 10 Minuten lang zum Sieden. Beim Abkühlen fiel nitroessigsaures Kali in guter Ausbeute aus. Mit dieser Methode ist eine äußerst rasche und bequeme Art der Darstellung nitroessigsauren Kalis gegeben. Damit war aber zugleich der Wunsch lebendig geworden zu versuchen, ob es nicht doch gelingen könnte, die so lange vergebens gesuchte freie Nitroessigsäure[3]) daraus herzustellen und so zu einem ersten Vertreter der bisher für nicht existenzfähig gehaltenen α-Nitrocarbonsäuren zu kommen.

Nach früheren Versuchen war zu vermuten, daß die Nitroessigsäure in wäßriger Lösung recht unbeständig sei. Daher

---

[1]) H. Goldschmidt, Ber. **26**, 2086 (1893).

[2]) A. Skita, „Synthesen hydroaromatischer Carbonsäureester". Habilit.-Schrift, Karlsruhe, 1906, S. 37.

[3]) Steinkopf, Ber. **42**, 3925 (1909).

wurde das Neutralisieren des Kaliumsalzes bei Abwesenheit von Wasser in der Art vorgenommen, daß das Salz, das durch rasches Ausfällen mit Alkohol aus seiner alkalischen Lösung möglichst fein verteilt war, in trocknem Äther suspendiert und durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff zerlegt wurde. Man erhielt so eine ätherische Lösung von Nitroessigsäure, aus der sich die Säure durch Eindunsten des Äthers im Vakuum leicht in kristalliner Form gewinnen ließ.

Der Konstitutionsbeweis für die Nitroessigsäure war leicht zu führen: Beim Auflösen in Wasser entwickelt sich, bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen rasch Kohlendioxyd, indem sich zugleich Nitromethan als schweres Öl abscheidet. — Nitroessigsäure ist in trocknem Zustande ein durchaus beständiger Körper, der sich ohne Zersetzung aus heißem Chloroform oder Benzol umkristallisieren und in prachtvollen, langen Nadeln gewinnen läßt, die bei 87°—89° unter langsamer Zersetzung schmelzen. Gegen Feuchtigkeit ist er dagegen, wie schon gesagt, recht unbeständig. Primäre Amine, wie Anilin und Homologe, Benzylamin, Naphtylamin oder Phenylhydrazin geben mit der ätherischen Lösung von Nitroessigsäure kristallinische Niederschläge der entsprechenden Salze, die aber schon nach wenigen Stunden auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit in die Komponenten dissoziieren. —

Die Synthese des Nitroacetonitrils aus Fulminursäure war so mißlungen; dafür waren aber andere interessante Tatsachen bei diesen Versuchen zutage getreten. Noch ein Angriff wurde auf das Nitroacetamid gemacht: Hatte man mit Phosphorpentoxyd und Phosphorpentachlorid nichts erreichen können, so war vielleicht Thionylchlorid das geeignete Mittel, um aus dem Amid, analog den Arbeiten von Michaelis[1]), das Nitril gewinnen zu können.

Nitroacetamidammoniak[2]) reagiert mit Thionylchlorid, bringt man beides ohne besondere Vorsichtsmaßregeln zusammen, mit äußerster Heftigkeit unter Entwicklung weißer

[1]) Michaelis u. Siebert, Ann. Chem. 274, 312 (1893).

[2]) Das Ammonsalz wurde verwendet, weil damals die Überführung des Nitrils in das Amid noch nicht bekannt war. Bei Anwendung freien Amids trat eine Verbesserung der Ausbeute kaum ein.

Dämpfe und Bildung harziger Produkte. Um dies zu vermeiden, muß man das Salz fein gepulvert langsam in überschüssiges Thionylchlorid eintragen; der Überschuß wirkt als Verdünnungsmittel. Die Reaktion wird durch mäßiges Erwärmen zu Ende geführt und dann nach dem Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids der feste Rückstand bis zur Erschöpfung ausgeäthert. Es resultiert so ein Körper, der aus Wasser in schönen, glänzenden Kristallen anschießt, die beim Trocknen im Vakuumexsikkator matt werden unter Verlust von einem Molekül Kristallwasser und dann die Zusammensetzung $C_2H_3O_2N_2Cl$ zeigen, eine Formel, die nach der Entstehung des Körpers als diejenige eines Nitroacetimidchlorids

$$\begin{array}{l} CH_2.NO_2 \\ | \\ CCl:NH \end{array}$$

gedeutet wurde. Schien auch die große Beständigkeit des Körpers gegen Wasser im ersten Augenblick einer solchen Formel zu widersprechen, so konnte es bei näherer Überlegung doch möglich sein, daß die sonst gegen Feuchtigkeit äußerst empfindlichen Imidchloride durch die Anwesenheit einer stark negativen Gruppe, wie es die Nitrogruppe ist, eine wesentlich größere Stabilität erlangten. Hatten doch auch Tiemann und Krüger[1]) ein Benzenyläthoximchlorid von der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5C:NOC_2H_5 \\ \diagdown \\ \quad Cl \end{array},$$

also vom Typus der Imidchloride, hergestellt, das durchaus wasserbeständig war.

Da die Ausbeute bei der eben beschriebenen Darstellung des Körpers eine äußerst geringe (4—5 % der Theorie) war, so mußte zunächst, ehe an eine nähere Untersuchung gedacht werden konnte, eine bessere Art der Gewinnung ausgearbeitet werden. Alle Versuche, die Einwirkung von Thionylchlorid auf Nitroacetamid günstiger zu gestalten, scheiterten. Besaß der Körper die vermutete Konstitution, so war es auch denkbar, daß er aus Methazonsäure entstehen könne gemäß der Gleichung:

---

[1]) Tiemann u. Krüger, Ber. 18, 732 (1885).

$$\begin{array}{l} CH_2.NO_2 \\ | \\ CH:NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2.NO_2 \\ | \\ CH:NCl \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2.NO_2 \\ | \\ CCl:NH \end{array}.$$

In der Tat erhielt man ihn, wenn man in geschlossenen Gefäßen auf eine ätherische Lösung von Methazonsäure[1]) bei gewöhnlicher Temperatur Thionylchlorid einwirken ließ, in einer Ausbeute von etwa 65—70 %. Die Methode hatte nur den Nachteil, daß die Reaktion meist erst in 2—3 Wochen beendet war. Außerdem war die Ausbeute schlechter, wenn in einem Gefäße mehr als 1—2 g Methazonsäure auf einmal verarbeitet wurden. Versuche, die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Temperatur oder durch Belichtung der Reaktionsmasse, sei es durch Sonnenlicht, sei es durch das Licht einer Quarzquecksilberlampe, zu vergrößern, hatten keinen Erfolg. Bei dem letzten Versuche wurden überhaupt nur Spuren des Imidchlorids, dagegen in der Hauptsache ein Öl erhalten, das als Nitroacetonitril identifiziert werden konnte.

Diese Tatsache sprach für die Möglichkeit, daß das Imidchlorid nicht auf dem oben skizzierten Wege durch Umlagerung des Chlorimids, sondern durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Nitril entstanden sei. Man erhielt auch beim Sättigen einer ätherischen Lösung des Nitroacetonitrils mit Chlorwasserstoff nach 2 Tagen eine gute Ausbeute (70 %) an Imidchlorid. Da aber eine so gute Ausbeute nur bei Verwendung reinen Nitrils erzielt wurde und, wie früher erwähnt, die Reinigung des Nitrils mit sehr großen Verlusten verknüpft ist, so war auch diese Methode zur Imidchloriddarstellung nicht zu verwenden. — In neuester Zeit gelang es, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von Nitroacetamid in 2 Tagen ganz reines Imidchlorid in sehr guter Ausbeute zu erhalten, offenbar über das Amidchlorid hinweg. Da aber auch die Darstellung von Nitroacetamid eine ziemlich umständliche ist, dürfte die beste Gewinnung noch immer die aus Methazonsäure sein.

Schon die zur Konstitutionsermittelung versuchte Einwirkung von heißem Wasser auf den Körper ließ die Formulierung als Nitroacetimidchlorid recht fraglich erscheinen. Man erwartete dabei natürlich die Bildung von Nitroacetamid, erhielt

[1]) B. Jürgens, Dipl.-Arb., Karlsruhe 1909.

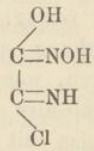
aber bei längerem Kochen der wäßrigen Lösung einen Körper, der mit Nitroacetamid wohl isomer, aber sonst von ihm völlig verschieden war. Es wurde denn auch die Abwesenheit einer primären Nitrogruppe in dem Imidchlorid mit Sicherheit nachgewiesen; es konnte weder die Bildung eines Hydrazons mit Diazoniumsalzen, noch die rote Farbe der Erythronitrolate mit salpetriger Säure und Alkali beobachtet werden. Dagegen konnte der Beweis geführt werden, daß die in dem Ausgangsprodukte vorhandene Nitrogruppe sich unter dem Einflusse des Chlorwasserstoffs zur Hydroxamsäuregruppe umgelagert hatte. Daß überhaupt eine Säure vorlag, zeigte die Kohlendioxydentwicklung bei der Einwirkung von Alkalicarbonaten. Ein Salz dieser Säure zu isolieren, war sehr schwierig wegen der großen Löslichkeit der Alkalisalze und der außerordentlichen Labilität des Chloratoms, das mit Schwermetallen leicht als Chlormetall austrat. Doch konnte man ein grünes Kupfersalz erhalten, ein Charakteristikum aller Hydroxamsäuren. Weiter sprach, da die Abwesenheit einer Nitrogruppe festgestellt war, die beim Kochen mit verdünnter Salzsäure eintretende Abspaltung von Hydroxylamin, das durch die Schwärzung alkalischen Quecksilberchlorides nachgewiesen wurde, für eine Hydroxamsäure. Die rote Färbung, die Eisenchlorid der wäßrigen Lösung des Körpers verleiht, vervollständigte den Beweis, und schließlich konnte mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid ein Acetyl- bzw. Benzoylkörper gewonnen werden, der mit Eisenchlorid keine Färbung mehr gab.

Die von vornherein gemachte Annahme, daß in der Verbindung ein Imidchlorid vorläge, bewahrheitete sich bei näherer Untersuchung. Durch Einwirkung von Anilin auf die wäßrige Lösung wurde unter Chlorwasserstoffaustritt ein Produkt erhalten, das seinen Eigenschaften nach durchaus als ein Amidin aufgefaßt werden muß. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wurde daraus Anilin abgespalten, das durch die Chlorkalkreaktion nachgewiesen wurde. Mit Natronlauge entwickelte sich beim Erwärmen heftiger Geruch nach Phenylcarbylamin. Mit Platinchlorid gibt der Körper bzw. sein salzsaures Salz eine gelbe, kristalline Verbindung der Form:

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_3O_2N_2(NHC_6H_5).HCl \\ C_2H_3O_2N_2(NHC_6H_5).HCl \end{array}\right\} PtCl_4,$$

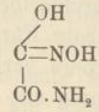
eine Reaktion, die von Walther[1]) bei aromatischen Amidinen beobachtet worden ist und wohl auch für aliphatische charakteristisch sein wird. Die Formel eines Hydrazinderivates, die in Betracht kommen würde, wenn das Ausgangsprodukt kein Imidchlorid, sondern ein Chlorimid wäre, ist durch diese Versuche völlig ausgeschlossen und die eines Amins bewiesen.

Somit ist sowohl die Anwesenheit der Gruppierung —C : NOH(OH), wie auch die der Gruppe —C : NH(Cl) für das Ausgangsprodukt sicher gestellt. Der Körper muß demnach die Formel



besitzen, und ist anzusprechen als Hydroxamoxalsäureimidchlorid.

Nun war es klar, warum man daraus kein Nitroacetamid hatte herstellen können; das beim Erhitzen mit Wasser entstehende Produkt mußte die Formel



haben. Dafür sprechen auch eine Reihe von Reaktionen, die zur Konstitutionsaufklärung gemacht wurden. Bei seiner Darstellung entstehen außer ihm noch eine ganze Menge, nur schwer von einander trennbare Körper; infolgedessen stand nur wenig Material zur Verfügung, so daß die Untersuchungen derart erschwert wurden, daß sie noch nicht als völlig abgeschlossen betrachtet werden können. Doch ergibt sich aus ihnen mit ziemlicher Sicherheit obige Formulierung.

Der Körper, der in kaltem Wasser wenig löslich ist, löst sich sehr leicht in verdünntem Natron; beim Ansäuern mit Salzsäure fällt er unverändert wieder aus. Mit Eisenchlorid gibt er eine rote Färbung, mit konzentrierter Kupferacetatlösung einen grünen Niederschlag. Kurze Zeit mit verdünnter

---

[1]) Walther u. Grossmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] 78, 486 (1908).

Salzsäure erhitzt, reduzierte er alkalisches Quecksilberchlorid. Diese Reaktionen sprechen deutlich dafür, daß die Hydroxamsäuregruppe bei der Verseifung nicht verändert wurde. Aus der Imidchloridgruppe kann eigentlich nichts anderes als die Säureamidgruppe, $—CONH_2$, entstehen; die Tatsache, daß beim Erhitzen mit Alkali Ammoniak abgespalten wird, scheint das zu bestätigen. Die weitere Verseifung zur Oxamin- und Oxalsäure konnte wegen zu geringer Substanzmenge noch nicht durchgeführt werden.

Nach diesen Reaktionen ist also der Körper aufzufassen als eine Oxaminhydroxamsäure, $C(OH)(:NOH).CO.NH_2$.

In der Literatur ist schon früher eine Oxaminhydroxamsäure beschrieben worden, die jedoch mit der von mir erhaltenen nicht identisch ist. Hantzsch[1]) hat sie zuerst erwähnt; er erhielt bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxalester neben Oxalhydroxamsäure einen Körper, dessen Analyse auf ein Ammoniumsalz der Oxaminhydroxamsäure stimmte. Weitere Untersuchungen wurden von ihm nicht gemacht.

W. Lossen[2]) hat durch längeres Stehen von hydroxyloxaminsaurem Ammonium mit wäßrigem Ammoniak einen Körper von der Formel $C_2H_7O_3N_3$ erhalten, den er als identisch mit dem oxaminhydroxamsauren Ammon von Hantzsch auffaßt. Er erhielt ihn nur in sehr geringer Menge.

Schiff und Monsachi[3]) erhielten aus Oxamäthan und Hydroxylamin ein Produkt, das sie als Hydroxyloxamid (Oxaminhydroxamsäure) bezeichneten; sie stellten die Vermutung auf, daß es mit dem von Holleman[4]) aus Oxalendiamidoxim und Chlorwasserstoff erhaltenen Körper identisch sei.

Holleman, der seine Verbindung als Amidoximoxalsäure:

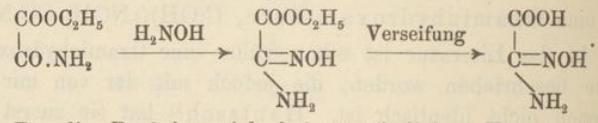
$$\begin{array}{l} HOOC.C{=}NOH \\ \qquad\quad \diagdown \\ \qquad\quad NH_2 \end{array}$$

---

[1]) Hantzsch, Ber. 27, 803 (1894).
[2]) W. Lossen, Ber. 27, 1111 (1894).
[3]) Schiff u. Monsachi, Ann. Chem. 288, 314 (1895).
[4]) Holleman, Ber. 27; Ref. 736, (1894) u. Chem. Centralbl. 1896, II, S. 625.

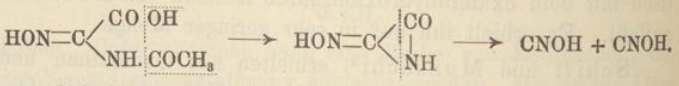
auffaßte, stellte fest, daß die beiden Produkte, das von ihm und das von Schiff und Monsachi erhaltene, nicht identisch sind. Die Formel des Schiffschen Körpers als Hydroxyloxamid hielt er indessen für unwahrscheinlich und versuchte zu erweisen, daß beide Körper stereoisomere Amidoximoxalsäuren sind; sein Produkt hielt er für die Syn-, das Schiffsche für die Antiverbindung.

Dieser Ansicht schloß sich später Schiff[1]) an; die Entstehung einer Amidoximoxalsäure aus Oxamäthan und Hydroxylamin erklärte er auf folgende Weise:

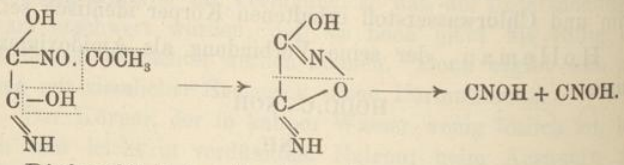


Da die Reaktion sich bei gewöhnlicher Temperatur in absolut alkoholischer Lösung vollzieht, ist meiner Ansicht nach die Verseifung in der zweiten Reaktionsphase durchaus unwahrscheinlich.

Die Bildung von Cyanursäure durch Überhitzen des Acetylderivates findet nach Schiff ihre Erklärung in der Abspaltung von Essigsäure und der Bildung eines inneren Anhydrids, das zwei Cyansäuregruppen enthält und bei seiner Bildung in diese zerfällt:



Bei der Annahme der Oxaminhydroxamsäureformel wäre aber meines Erachtens die Bildung der Cyanursäure in ganz ähnlicher Weise zu erklären:

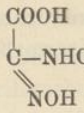


Pickard[2]) hat mit seinen Schülern aus substituierten Oxaminsäureestern und Hydroxylamin, also ganz analog, Körper

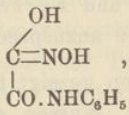
[1]) Schiff, Ann. Chem. 321, 357 (1902).

[2]) Pickard u. Carter, Journ. of chem. soc. 79, 841 (1901); Pickard u. Allen, Browdeer, Carter, Journ. of chem. soc. 81, 1563 (1903).

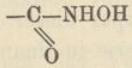
erhalten, die er als substituierte Hydroxyloxamide auffaßt. Aus dem Phenylhydroxyoxamid erhielt er mit Anilin Oxanilid. Nach der Auffassung Hollemans wären diese Körper doch auch als Derivate der Amidoximoxalsäure anzusprechen; wie aber aus dem Körper



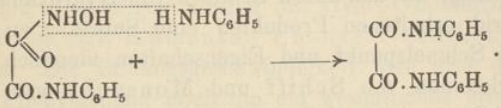
durch Einwirkung von Anilin Oxanilid entstehen soll, ist mir nicht recht verständlich, während die Bildung aus



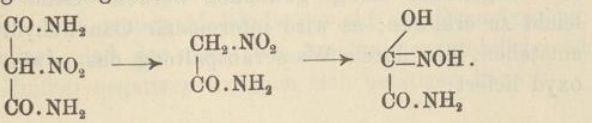
besonders bei der doch ziemlich sicheren Annahme, daß Hydroxamsäuren auch in der tautomeren Form



reagieren können, ganz plausibel ist:



Schließlich wurde von Ulpiani und Ferretti[1]) bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure anläßlich des schon erwähnten Versuches, Steinersches Nitroacetonitril herzustellen, ein Körper gewonnen, der nach Schmelzpunkt, Analyse und sonstigen Eigenschaften völlig identisch mit dem von Schiff und Monsachi aus Oxamäthan und Hydroxylamin erhaltenen war. Ulpiani und Ferretti fassen den Körper als Oxaminhydroxamsäure auf und erklären seine Entstehung auf folgende Weise:



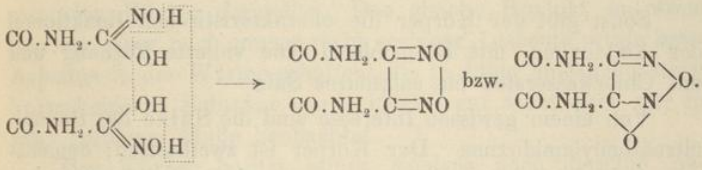
[1]) Ulpiani u. Ferretti, Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1198.

Daß die primäre Nitrogruppe sich bei Gegenwart saurer Agenzien leicht zur Hydroxamsäuregruppe umlagert, ist auch von mir bei der Darstellung des Hydroxamoxalsäureimidchlorids gezeigt worden. Die Auffassung von Ulpiani und Ferretti erscheint daher durchaus verständlich, während sich für die Bildung einer Amidoximoxalsäure aus Nitromalonamid und Schwefelsäure eine einigermaßen einwandfreie Deutung kaum geben läßt.

Alle diese Gründe veranlassen mich, die Hollemansche Auffassung zu streichen und das von Schiff und Monsachi sowohl wie von Ulpiani und Ferretti erhaltene Produkt als Oxaminhydroxamsäure anzusprechen.

Da nun, wie ich oben gezeigt habe, das aus Hydroxamoxalsäureimidchlorid und Wasser entstehende Produkt mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls die Zusammensetzung einer Oxaminhydroxamsäure besitzt, so muß vorläufig angenommen werden, daß es zwei Körper dieser Konstitution gibt, die im Verhältnis der Raumisomerie zu einander stehen. Dafür spricht übrigens auch die Tatsache, daß es, allerdings nur in einem Falle, gelang, aus den durch Erhitzen von Hydroxamoxalsäureimidchlorid erhaltenen Produkten eine Substanz zu isolieren, die nach Schmelzpunkt und Eigenschaften identisch mit dem Hydroxyloxamid von Schiff und Monsachi war. Da sich bisher nicht ermitteln ließ, wodurch die räumliche Verschiedenheit bedingt ist, will ich das ältere Produkt als α-Oxaminhydroxamsäure, das von mir dargestellte als β-Oxaminhydroxamsäure bezeichnen.

In einem anderen Falle konnte durch Einwirkung von Wasser auf Hydroxamoxalsäureimidchlorid das Steinersche polymere Nitroacetonitril, dem nach Ulpiani die Formel eines Dinitrosoperoxyd des Succinamids zukommt, wenn auch nur in geringer Menge gewonnen werden. Seine Bildung ist leicht zu erklären; es wird intermediär Oxaminhydroxamsäure entstehen, die durch Wasserabspaltung das gewünschte Peroxyd liefert:



Wie schon auf Seite 106 gesagt, war für die weitere Verfolgung der Nitroacetonitrilsynthese die Absicht mitbestimmend gewesen, nitrosubstituierte Amidoxime in Vergleich mit halogensubstituierten stellen zu können. Was nun das Nitroäthenylamidoxim[1]) anbelangt, so entstand es aus einer wäßrigen Lösung von Nitroacetonitrilammoniak und Hydroxylaminchlorhydrat bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach im Laufe eines Tages, also immer noch schneller als Methenyl- und Äthenylamidoxim. Gegen Wasser zeigt es ebenfalls eine ziemliche Beständigkeit, indem auch nach einigem Kochen damit keine Reduktion von alkalischem Quecksilberchlorid eintritt.

Von Interesse ist nun das Verhalten des Phenylnitroacetonitrils[2]) bei der Amidoximbildung. Bringt man sein Natriumsalz in wäßriger Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat zusammen, so fällt momentan Phenylnitroäthenylamidoxim aus. Die Bildungsgeschwindigkeit wird also durch die negative Phenylgruppe noch um ein wesentliches erhöht. Im Gegensatz aber zu den übrigen negativ substituierten Amidoximen ist das Phenylnitroäthenylamidoxim durch eine große Unbeständigkeit ausgezeichnet, derart, daß es sich in geschlossenen Gefäßen schon nach wenigen Tagen zersetzt (offen aufbewahrt hält es sich länger), und daß in seiner wäßrigen Lösung schon in der Kälte freies Hydroxylamin nachgewiesen werden kann. Diese Unbeständigkeit, die im Gegensatz steht zu der Beständigkeit der übrigen besprochenen negativ substituierten Amidoxime, muß wohl in Zusammenhang gebracht werden mit dem großen Molekulargewicht der Phenylgruppe, das verhindert, daß der sonst bei Amidoximen stabilisierend wirkende Einfluß negativer Gruppen sich betätigen kann.

---

[1]) Ber. **41**, 1051 (1908).

[2]) Steinkopf u. Benedek, Ber. **41**, 3566 (1908).

Sonst gibt der Körper die charakteristischen Reaktionen der Amidoxime, mit Eisenchlorid eine violette Färbung und mit Chlorwasserstoff ein salzsaures Salz.

Von einem gewissen Interesse sind die Salze des Phenylnitroäthenylamidoxims. Der Körper ist zweibasisch; dementsprechend gibt er auch saure und neutrale Salze. Das Kupfersalz entspricht der neutralen, das Baryumsalz der sauren Form. Es muß wohl angenommen werden, daß im letzteren Falle das Baryum an der Nitrogruppe sitzt, da Baryumsalze von Amidoximen nicht bekannt sind.

Bei der Darstellung des Nitroacetonitrils hatten sich einmal, als die ätherische Lösung zur Entfernung des gelösten Chlorwasserstoffs längere Zeit im Exsikkator über Kali stehen gelassen wurde, in sehr kleiner Menge am Boden der Schale feste, kleine Kristalldrusen angesetzt, die sich aus Benzol umkristallisieren und mit aller Sicherheit als Nitroacetamid identifizieren ließen. Sie schmolzen bei 101°—102°, gaben ein Ammonsalz vom Schmelzp. 151°—152°, bildeten mit Silbernitrat ein weißes, mit Bleiacetat ein gelbliches, verpuffendes Salz, gaben mit Eisenchlorid eine rote Färbung und lieferten mit Mercuronitrat einen schwarzen Niederschlag. Diese Bildung war eigentlich gar nicht auffällig; sie stellte einfach einen Fall der Beckmannschen Umlagerung dar, indem aus dem Oxim, der Methazonsäure, unter dem Einfluß des Chlorwasserstoffs das entsprechende Amid, Nitroacetamid, wurde. Gleichwohl schien es mir von Interesse, der Erscheinung nachzugehen, schon um zu sehen, ob es nicht möglich wäre, auf diesem Wege in bequemer Weise Nitroacetamid in größerer Menge darzustellen. Als umlagerndes Mittel benutzte ich zunächst Chlorwasserstoff, indem ich eine ätherische Lösung von Methazonsäure damit sowohl bei Zimmertemperatur wie unter Erwärmen sättigte. Im ersten Falle erhielt ich im Laufe eines Tages eine ziemliche Menge eines gelblichen, festen Körpers, der sich nach dem Abfiltrieren als derartig hygroskopisch erwies, daß er sofort völlig verschmierte. Das Filtrat davon gab nach dem Verdampfen des Äthers einen braunen Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus Toluol mit Hilfe von etwas Tierkohle einen gelblichweißen, stark zum Nießen

reizenden Körper darstellte. Das gleiche Produkt in etwas besserer, aber noch immer recht geringer Ausbeute wurde beim Arbeiten in der Wärme erhalten; die in Äther unlösliche, stark hygroskopische Substanz wurde hierbei gar nicht oder nur in ganz geringem Maße beobachtet.

Der Körper besitzt seiner Analyse nach dieselbe Zusammensetzung wie das Hydroxamoxalsäureimidchlorid, unterscheidet sich von ihm aber im Schmelzpunkt (Schmelzpunkt des Hydroxamoxalsäureimidchlorids = 157°—158°; Schmelzpunkt des neuen Körpers = 173°—174°) und in der Löslichkeit. Dagegen stimmen die chemischen Reaktionen, soweit der Körper bisher untersucht werden konnte, mit denen eines Hydroxamoxalsäureimidchlorids so gut überein, daß ihm eine andere Formulierung nicht gut zugeschrieben werden kann.

Daß kein Nitrokörper vorlag, konnte durch das Ausbleiben der Nitrolsäurereaktion, sowie durch die Indifferenz gegenüber Diazoniumsalzen bewiesen werden. Eisenchlorid gab in der wäßrigen und alkoholischen Lösung eine braune Färbung, Kupfersulfat einen grünbraunen Niederschlag.

Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entstand ein gleichfalls zum Nießen reizendes Acetylderivat, dessen wäßrige Lösung mit Eisenchlorid nur eine geringe braunrote Färbung zeigt, die beim Erwärmen zunimmt und offenbar auf hydrolytischer Spaltung des Acetylkörpers beruht.

Mit Anilin entstand unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ein Produkt, das schon beim Kochen mit Wasser Carbylamingeruch entwickelt; außerdem konnte dabei mit Chlorkalk Abspaltung von Anilin nachgewiesen werden. Der Körper muß daher als Amidin angesprochen werden. Nach dem Erwärmen des Körpers mit verdünnter Salzsäure tritt kräftige Reduktion von alkalischem Quecksilberchlorid ein. Daß diese durch abgespaltenes Hydroxylamin verursacht wurde, ging aus folgendem hervor: Nach dem Kochen der Substanz mit verdünnter Salzsäure wurde die Lösung, die mit Eisenchlorid keine Färbung gab, mit Natriumacetat schwach essigsauer gemacht, mit einem Tropfen Benzoylchlorid bis zum Verschwinden des Chlorid-Geruches geschüttelt und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Auf Zusatz von Eisenchlorid entstand nun eine schwach rotviolette Färbung, wodurch die Anwesenheit

von Benzhydroxamsäure, und damit auch von Hydroxylamin nachgewiesen war.[1])

Bei einem Versuch, aus dem Acetylprodukt durch Einwirkung von Anilin ein acetyliertes Amidin zu erhalten, trat durch die alkalische Wirkung des Anilins Verseifung und Bildung des nicht acetylierten Amidins ein.

Wie gesagt, sind alle diese Reaktionen nur vereinbar mit der Formel eines Hydroxamoxalsäure-imidchlorids, und ich will deshalb vorläufig zur Unterscheidung dieses als das α-Hydroxamoxalsäure-imidchlorid, das aus Methazonsäure erhaltene dagegen, das ja in direkter Beziehung zur β-Oxaminhydroxamsäure steht, als β-Hydroxamoxalsäure-imidchlorid bezeichnen. Es hat bisher noch nicht untersucht werden können, ob ein Zusammenhang zwischen dem α-Hydroxamoxalsäure-imidchlorid und der α-Oxaminhydroxamsäure besteht.

Dagegen scheint eine Beziehung zwischen dem α- und β-Hydroxamoxalsäure-imidchlorid vorzuliegen; die Phenylamidine beider, die sonst wesentlich verschieden sind, geben beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Natriumnitrit einen intensiv gelben, Wolle anfärbenden Körper, der sich in Alkalien mit tiefvioletter Farbe löst. Die Natur dieses Körpers wurde noch nicht ermittelt.

Man hätte eigentlich erwarten sollen, daß sowohl bei der Einwirkung von Thionylchlorid wie von Chlorwasserstoff auf Methazonsäure ein Chlorid der Form

$$\begin{array}{l} C(=NCl)(OH) \\ | \\ CCl=NH \end{array}$$

entstehen würde. Es ist ja nicht unmöglich, daß der aus Chlorwasserstoff und Methazonsäure in der Kälte entstehende, in Äther unlösliche, äußerst hygroskopische Körper ein solches Chlorid ist; mit Thionylchlorid entstand aber sicher keines, und dafür findet man eine Erklärung in der Tatsache, daß Benzhydroxamsäure mit Thionylchlorid in der Kälte selbst ohne Lösungsmittel überhaupt nicht reagiert.[2])

---

[1]) Ber. **32**, 1805 (1899).

[2]) R. Marquis, Chem. Centralbl. **1907**, I, S. 633.

Des weiteren wurde versucht, die Beckmannsche Umlagerung der Methazonsäure mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure durchzuführen. Trägt man Methazonsäure nach und nach in konzentrierte Schwefelsäure ein, so tritt unter Selbsterwärmung klare Lösung ein. Durch Wasserkühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur nicht über 30°—40° steigt. Gießt man nach einigem Stehen in Eiswasser, so scheidet sich ein weißer Körper aus, der durch rasches Umkristallisieren aus Wasser in Form schöner Kristalle vom Schmelzpunkt 168° erhalten werden kann. Analyse und Molekulargewicht stimmen auf die Formel $C_4H_4O_4N_4$, d. h. er ist entstanden aus zwei Molekülen Methazonsäure durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser.

Der Körper ist eine Säure; das geht daraus hervor, daß er sich in Alkalien und Ammoniak sehr leicht löst und beim Ansäuern unverändert wieder ausfällt. Sein Natriumsalz, das in fester, gelber Form erhalten werden kann, wenn man in seine alkoholische Lösung metallisches Natrium einträgt, entspricht der Formel $C_4H_2O_4N_4Na_2$, das Silbersalz, das man durch Einwirkung von Silbernitrat auf die wäßrige Lösung des durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure erhaltenen Ammonsalzes bekommt, hat die Zusammensetzung $C_4H_3O_4N_4Ag$; demnach ist die Säure zweibasisch. Das Natriumsalz zeigt eine eigentümliche Erscheinung, indem es zuweilen beim Liegen auf Ton langsam seine gelbe Farbe verliert und farblos wird. In trockenem Zustande in die Flamme gebracht, explodiert das Salz ziemlich heftig. Beim Ansäuern seiner wäßrigen Lösung resultiert wieder die ursprüngliche Säure.

Beim Auflösen des Natriumsalzes in Natriumnitritlösung, vorsichtigen Ansäuern mit wenig verdünnter Schwefelsäure und Alkalischmachen mit verdünntem Natron resultiert eine intensiv rote Farbe. Wird die wäßrige Lösung des Natriumsalzes unter Kühlung mit einer Lösung von Phenyldiazoniumchlorid versetzt, so entsteht ein grünlichgelber Niederschlag, der alle Versuche, ihn durch Kristallisieren zu reinigen, in Folge einer allzugroßen Zersetzlichkeit vereitelte. Die Analyse des Rohproduktes stimmt daher naturgemäß nur schlecht auf die Formel eines entsprechenden Hydrazons, doch war aus den

Eigenschaften deutlich zu schließen, daß ein solches vorlag. In verdünnter Natronlauge trat Lösung mit rötlichgelber Farbe ein; beim Ansäuern fiel der Körper wieder aus. In konzentrierter Schwefelsäure löste er sich mit olivgrüner Farbe; Verdünnung mit Wasser bewirkte auch hier ein Wiederausfällen. Wolle wird von ihm aus wäßriger Lösung gelb angefärbt; in der Flamme verbrennt er sehr plötzlich, doch ohne Verpuffung.

Diese Reaktionen beweisen, daß in dem Körper $C_4H_4O_4N_4$ eine primäre Nitrogruppe noch vorhanden ist.

Wird eine wäßrige Lösung der freien Säure einige Zeit lang mit dem salzsauren Salz eines aromatischen, primären Amins erhitzt, so scheiden sich bald schön gefärbte, Wolle echt anfärbende, gut kristallisierende Körper aus, die der Analyse nach, wenigstens wenn ein Monamin vorlag, durch Zusammentritt je eines Moleküls Säure und Amin unter Austritt von drei Atomen Wasserstoff, einem Atom Sauerstoff und einem Atom Stickstoff entstanden sind. Ein Molekül eines Diamins ist dagegen imstande, zwei Moleküle Säure unter Austritt der doppelten Menge oben genannter Elemente zu bilden. Es entstand so mit Anilin, o-Toluidin oder Anthranilsäure ein gelber, mit p-Toluidin ein rotgelber, mit m-Phenylendiamin ein grüngelber und mit p-Phenylendiamin ein roter Körper. Alle diese Körper hatten noch sauren Charakter, wie ihre große Löslichkeit in Alkalien zeigte.

Der Austritt des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs ist offenbar in Form von Hydroxylamin erfolgt. Dafür spricht auch, daß beim Erhitzen der Säure $C_4H_4O_4N_4$ mit verdünnter Salzsäure Hydroxylamin als Benzhydroxamsäure mit Hilfe von Benzoylchlorid nachgewiesen werden konnte, obwohl es nicht ausgeschlossen ist, daß die oben konstatierte primäre Nitrogruppe hierbei das Hydroxylamin geliefert hat. Die gefärbten Körper wären dann in Analogie zu stellen mit den aus Methazonsäure und primären Aminen[1]) entstandenen, d. h. sie wären als Schiffsche Körper aufzufassen, und es würde durch sie die Anwesenheit einer $-C{=}NOH$-Gruppe in der Säure $C_4H_4O_4N_4$ ziemlich sicher bewiesen.

---

[1]) Meister, Ber. 40, 3435 (1907).

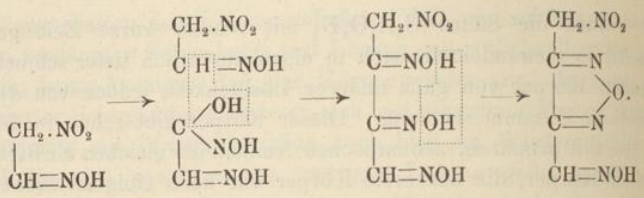
Wird die Säure $C_4H_4O_4N_4$ mit Wasser kurze Zeit gekocht, so verwandelt sie sich in einen wesentlich tiefer schmelzenden Körper von ganz anderer Lösllichkeit, jedoch von der gleichen Zusammensetzung. Dieser Körper gibt schon in der Kälte mit primären, aromatischen Aminen die gleichen Schiffschen Körper, die der erste Körper nur nach einigem Kochen entstehen ließ; offenbar tritt dabei zunächst nur eine Umwandlung des ersten in den zweiten Körper und dann erst Bildung der Schiffschen Verbindungen ein. Bei weiterer Behandlung mit heißem Wasser spaltet der zweite Körper je ein Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatom ab, und lieferte ein Öl der Formel $C_3H_3O_3N_3$, das so labil ist, daß es nicht gereinigt werden und daß seine Zusammensetzung nur aus der Analyse des aus seinem Ammonsalz und Phenyldiazoniumchlorid erhaltenen Hydrazons ermittelt werden konnte.

Wie die Bildung eines alkalilöslichen Hydrazons beweist, liegt in der Verbindung $C_3H_3O_3N_3$ noch immer ein primärer Nitrokörper vor. Der zweite Körper der Formel $C_4H_4O_4N_4$ gab übrigens mit Phenyldiazoniumchlorid neben viel Schmieren das gleiche Hydrazon wie der Körper $C_3H_3O_3N_3$, indem offenbar die Verbindung $C_4H_4O_4N_4$ dabei die gleiche Zersetzung wie beim Kochen mit Wasser erleidet.

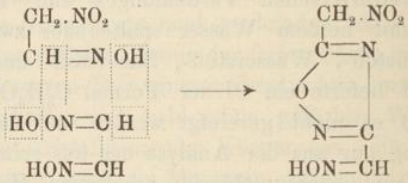
Die Untersuchungen über diese Körper sind noch nicht abgeschlossen, doch lassen sich aus den bisher ermittelten Reaktionen immerhin schon einige Schlüsse bezüglich ihrer Konstitution ziehen.

Ich halte die beiden Körper der Formel $C_4H_4O_4N_4$ für raumisomere Verbindungen. In ihnen ist eine $-CH_2NO_2$-Gruppe und eine $-C{=}NOH$-Gruppe nachgewiesen. Da sie entstanden sind aus zwei Molekülen Methazonsäure unter Abspaltung von zwei Molekeln Wasser, scheinen mir für sie nur folgende zwei Möglichkeiten in Betracht zu kommen:

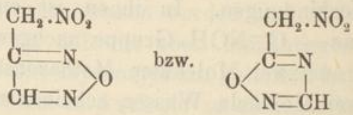
I. Die primäre Nitrogruppe eines Moleküls Methazonsäure lagert sich unter dem Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure zu einer Hydroxamsäuregruppe um; diese reagiert mit einem zweiten Molekül Methazonsäure unter Bildung eines Dioxims, das durch weitere Wasserabspaltung ein Furazanderivat liefert:



II. Eins der beiden Methazonsäuremoleküle reagiert in der Isonitroform und es entsteht so das Derivat eines Azoxims:



Nach der ersten Auffassung wäre der Körper anzusprechen als ein Nitrooximidodimethylfurazan, nach der zweiten als Nitrooximidodiäthenylazoxim. Mit beiden Auffassungen vertrügen sich die erwähnten Reaktionen. Doch halte ich die erste Formulierung für die wahrscheinlichere, da eine Reaktion der Methazonsäure in der Isonitroform bei Gegenwart von Schwefelsäure wohl kaum anzunehmen ist. Die Möglichkeit einer Raumisomerie liegt, da die Körper Oxime sind, vor; welche Form dem ersten und welche dem zweiten Körper entspricht, dafür sind vorläufig Anhaltspunkte nicht vorhanden. Auch die Bildung Schiffscher Körper, sowie deren sauerer Charakter (Anwesenheit der primären Nitrogruppe) wird durch beide Formeln erklärt. Das Öl der Formel $C_3H_3O_3N_3$ wird wahrscheinlich die Konstitution

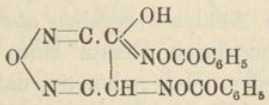


besitzen; in welcher Weise bei seiner Bildung die Atome C, H, O und N dabei abgespalten wurden, ob in Form von Cyansäure oder ob durch Verseifung des durch Umlagerung entstandenen Amids zur Säure und Abspaltung von Kohlendioxyd, ist ohne weiteres nicht zn entscheiden.

Eine Tatsache scheint auf den ersten Blick diesen For-

meln zu widersprechen. Der erste, direkt aus Methazonsäure und Schwefelsäure erhaltene Körper gibt mit Benzoylchlorid nicht, wie man erwarten sollte, ein Mono-, sondern ein Dibenzoylprodukt der Formel $C_4H_2N_4O_4(COC_6H_5)_2$.

In Hinblick darauf aber, daß auch sonst primäre Nitrokörper beim Behandeln mit Säurechloriden durch Umlagerung in acylierte Hydroxamsäuren übergehen[1]), verliert die Erscheinung ihre Merkwürdigkeit, und der Körper ist bei der Auffassung des Ausgangsproduktes als Nitrooximidodimethylfurazan anzusprechen als Oximidodimethylfurazanhydroxamsäuredibenzoat von der Formel:



Da die Konstitution dieser Methazonsäurekondensationsprodukte noch nicht einwandfrei feststeht, bezeichne ich vorläufig den aus Methazonsäure und Schwefelsäure erhaltenen Körper als α-Methazonsäureanhydrid, das daraus durch Kochen mit Wasser erhaltene Produkt als β-Methazonsäureanhydrid.

Die Beständigkeit des Hydroxamoxalsäureimidchlorids gegen Wasser hatte in mir die Hoffnung erweckt, aus anderen negativ substituierten Amiden zu ähnlich beständigen Imidchloriden zu kommen. Als einfachsten Analogiefall hätte ich gern das Phenylnitroacetimidchlorid dargestellt. Doch gelang die Darstellung des dafür nötigen Phenylnitroacetamids, wie ich an anderen Orten gezeigt habe[2]), auf keine Weise.

Ich ging nun zu halogensubstituierten Nitroacetamiden über und prüfte ihr Verhalten gegenüber Thionylchlorid. Dibromnitroacetamid war bekannt; Ratz[3]) hatte es aus Nitroacetamidammoniak und Brom erhalten. Ich stellte in analoger Weise durch Einleiten von Chlor in eine wäßrige Lösung von Nitroacetamidammoniak Dichlornitroacetamid her. Beide traten jedoch mit Thionylchlorid nicht in Reaktion. Ich ging infolgedessen zu einem stärkeren Chlorierungsmittel,

[1]) Jones, Amer. Journ. **20**, 1 (1898).
[2]) Steinkopf u. Benedek, Ber. **41**, 3595 (1908).
[3]) Ratz, Monatsh. f. Chem. **25**, 723 (1904).

dem Phosphorpentachlorid über und unterwarf zunächst Dichlor- und Dibromnitroacetamid, als nächste Analogen des Nitroacetamids, seiner Einwirkung. Es trat auch Reaktion unter Salzsäureentwicklung und Bildung eines in Ligroin löslichen Produktes ein; bis zum nächsten Tage hatten sich aus der Lösung sehr schöne, weiße Nadeln ausgeschieden. Ihre nähere Untersuchung ergab, daß sie chlor- und phospharhaltig waren. Ich dachte natürlich zunächst daran, daß es Körper wären, analog den von Wallach[1]) aus Di- und Trichloracetamid und Phosphorpentachlorid erhaltenen, wonach sie die Formeln $C(NO_2)Br_2.CCl:N.POCl_2$ bzw. $C(NO_2)Cl_2.CCl:NPOCl_2$ hätten haben müssen. Die Analysen ergaben aber Körper, die sich von den vorstehenden durch Ersatz eines Chloratoms durch Hydroxyl unterschieden. Ich nahm an, daß auch hier primär Körper, analog den Wallachschen entstanden, diese aber durch Luftfeuchtigkeit in die neuen verwandelt wären. In der Tat ließen sich bei Abschluß von Luftfeuchtigkeit die oben formulierten Körper herstellen, die dann durch Luftfeuchtigkeit unter Salzsäureentwicklung in die hydroxylhaltigen übergingen. Ich vermutete, daß auch bei den von Wallach aus Di- und Trichloracetamid erhaltenen Verbindungen durch Luftfeuchtigkeit die Überführung in die entsprechenden hydroxylhaltigen gelänge; darauf deutete schon eine Bemerkung Wallachs, daß beim Umkristallisieren auch aus indifferenten Lösungsmitteln der Schmelzpunkt dieser Verbindungen stark erhöht werde. Der Versuch bestätigte meine Annahme. Die Wallachschen Körper und die von mir erhaltenen waren also prinzipiell identisch. Eine Untersuchung der Körper schien mir lohnend, da die Angaben Wallachs über diese phosphorhaltigen Körper nur sehr gering sind.

In seiner ausgezeichneten Arbeit über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide legte O. Wallach[2]) fest, daß dabei zunächst das Sauerstoffatom des Amids durch zwei Atome Chlor ersetzt werde unter Bildung von Amidchloriden, die, sehr unbeständig, leicht ein Molekül Chlorwasserstoff unter Bildung von Imidchloriden abgeben, die dann ihrerseits leicht

---

[1]) Wallach, Ann. Chem. **184**, 26, 30 (1877).
[2]) Wallach, a. a. O.

unter weiterer Abgabe von Chlorwasserstoff in Nitrile übergehen, entsprechend folgenden Gleichungen:

$$R.CO.NH_2 + PCl_5 = R.CCl_2.NH_2 + POCl_3;$$
$$R.CCl_2.NH_2 = R.CCl:NH + HCl;$$
$$R.CCl:NH = R.CN + HCl.$$

Aber beim Mono-, Di- und Trichloracetamid erhielt er phosphorhaltige Körper; der vom Chloracetamid erhaltene war flüssig und wurde nicht analysiert. Die von Di- und Trichloracetamid erhaltenen dagegen waren kristallisierte Substanzen, sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit, deren Analyse Wallach zur Aufstellung zweier möglichen Formeln führte, nämlich entweder $CHCl_2.CO.NCl.PCl_2$ bzw. $CCl_3.CO.NCl.PCl_2$ oder $CHCl_2.CCl:N.POCl_2$ bzw. $CCl_3.CCl:N.POCl_2$.

Ich habe nun gefunden, daß die Bildung analoger Verbindungen allen α-halogensubstituierten Amiden gemeinsam ist. Diese Körper zeigen relativ tiefe Schmelzpunkte, so daß die monohalogenierten Flüssigkeiten, die di- und trihalogenierten ziemlich tief schmelzende, feste Körper sind. Sie alle enthalten drei verschieden fest gebundene Arten von Halogenatomen. Durch Luftfeuchtigkeit wird zunächst ein Chloratom gegen Hydroxyl ausgetauscht; bei weiterer Einwirkung von Wasser werden mit dem Phosphor zwei weitere Chloratome abgespalten; die übrigen Halogene, seien es nun Chlor- oder Bromatome, zeigen eine weit festere Bindung und werden erst durch stärkere Eingriffe, z. B. nach Carius, entfernt. Es ist klar, daß diese letzteren die im ursprünglichen Amid enthaltenen sind. Festzustellen wäre also noch, welches das am lockersten gebundene, leicht durch Luftfeuchtigkeit entfernbare Chloratom ist. Legen wir die erste Wallachsche Formel zugrunde, so würde sich die Einwirkung von Feuchtigkeit in folgender Weise vollziehen müssen:

$$CHCl_2.CO.NCl.PCl_2 + H_2O = CHCl_2.CO.N(OH).PCl_2 + HCl, \quad (1)$$

da wohl nicht anzunehmen wäre, daß eines der mit dem Phosphor verbundenen Chloratome eine Sonderstellung einnähme. Bei Anwendung der zweiten Wallachschen Formel würde die Wassereinwirkung folgendermaßen verlaufen:

$$CHCl_2.CCl:N.POCl_2 + H_2O = CHCl_2.C(OH):N.POCl_2 + HCl; \quad (2)$$

das entstehende Produkt wäre als tautomeres Säureamidderivat aufzufassen, dessen Umlagerung in die Formel $CHCl_2.CO.NH$

$.POCl_2$ man aus Analogie mit den Säureamiden wohl annehmen könnte. Eine Abspaltung des Phosphors durch Wasser in Form von Phosphorsäure, wie sie in der Tat stattfindet, wäre natürlich, während sie bei dem nach der ersten Gleichung entstandenen Körper, den man den N-Chlorphosphinen von Michaelis[1]) zur Seite stellen könnte, wohl, wie Wallach[2]) gezeigt hat, denkbar, aber doch kaum wahrscheinlich wäre. Es würde hier vermutlich phosphorige Säure gebildet werden, wie es bei den N-Chlorphosphinen tatsächlich geschieht. Auch Analogiegründe mit der Bildung von Amid- und Imidchloriden aus Säureamid + Phosphorpentachlorid sprechen, wie auch Wallach annimmt, für die zweite Formulierung. Die Entstehung der Körper wäre dann so zu veranschaulichen:

$$CCl_3.CO.NH_2 + PCl_5 = CCl_3.CCl_2.NH_2 + POCl_3,$$
$$CCl_3.CCl_2.NH_2 = CCl_3.CCl:NH + HCl,$$
$$CCl_3.CCl:NH + POCl_3 = CCl_3.CCl:N.POCl_2 + HCl,$$

wobei natürlich unentschieden bleibt, ob erst die Bildung des Imidchlorids aus dem Amidchlorid und dann die Einwirkung von Phosphoroxychlorid erfolgt, oder ob das umgekehrte der Fall ist.

Die Einwirkung von Wasser auf diese Körper entspräche dann folgenden Gleichungen:

$$CCl_3.CCl:N.POCl_2 + H_2O = CCl_3.C(OH):N.POCl_2$$
$$(\text{bzw. } CCl_3.CO.NH.POCl_2) + HCl,$$
$$CCl_3.CO.NH.POCl_2 + 3H_2O = CCl_3.CO.NH_2 + 2HCl + H_3PO_4;$$

wobei vielleicht intermediär die Bildung der Säure $CCl_3.CO.NH.PO(OH)_2$ angenommen werden kann, die aber nicht isolierbar ist, sondern sofort in das betreffende Amid und Phosphorsäure zerfällt.

Diese eben formulierte Säure wäre theoretisch als Muttersubstanz der im folgenden beschriebenen Körper anzusehen. Man kann sie auffassen sowohl als eine Phosphorsäure, in der eine Hydroxylgruppe durch den Rest des Säureamids ersetzt ist, als auch als eine phosphorige Säure $HPO(OH)_2$, in der das Wasserstoffatom durch den Amidrest substituiert ist. Zweifellos wäre es der Entstehung der Körper aus Phosphorpentachlorid und der Spaltung in Phosphorsäure nach logisch rich-

[1]) Michaelis, Ann. Chem. **326**, 129 ff. (1903).
[2]) Wallach, a. a. O.

tiger, sie als Phosphorsäurederivate aufzufassen und so zu benennen; ich halte es aber, obwohl ich mir sehr wohl bewußt bin, daß man Körper nicht nach ihrer äußeren Formulierung, sondern nach ihrem genetischen Zusammenhang und ihren chemischen Reaktionen benennen soll, doch für zweckmäßiger, ihre Nomenklatur von der phosphorischen Säure abzuleiten, da dieselbe sonst in Konflikt gerät mit Körpern mit der Gruppe $-O.PO(OH)_2$, die von G. Jacobsen[1]) hergestellt sind und in der Tat als Phosphorsäurederivate aufgefaßt werden müssen. Ich bezeichne also z. B. den hypothetischen Körper $CCl_3.CO.NH.PO(OH)_2$ als Trichloracetamidphosphorigsäure Dann ist zu bezeichnen $CCl_3.CO.NH.POCl_2$ als Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid, $CCl_3.CCl{:}N.POCl_2$ als Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid und $CCl_3.CO.NH.PO(NH.C_6H_5)_2$ als Trichloracetamidphosphorigsäuredianilid.

Theoretisch lassen sich nun von der als Muttersubstanz bezeichneten Verbindung einerseits alle die Körper ableiten, die man von Säureamiden, andererseits alle die, die man von der phosphorigen Säure derivieren kann. Zu den ersteren gehören Amidchloride, Imidchloride, Amidine und Imidoäther, zu den letzteren Säurechloride, Ester urd Hydrazide. Herzustellen waren von den ersteren außer den Amidderivaten selbst nur die Imidchloridderivate, von den letzteren dagegen alle genannten. Daß Amidchloridderivate nicht zu gewinnen waren, ist bei der Zersetzlichkeit dieser Körper nicht verwunderlich. Wohl aber hätte man Derivate der Amidine und Imidoäther erwarten dürfen, z. B. nach folgenden Formulierungen:

$$CCl_3.CCl{:}N.POCl_2 + 3C_6H_5.NH_2 = CCl_3.C\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ N.PO(NHC_6H_5)_2 \end{cases} + 3HCl$$

Trichloracetphenylamidinphosphorigsäuredianilid;

$$\text{bzw. } CCl_3CCl{:}NPOCl_2 + 3C_2H_5OH = CCl_3C\begin{cases} OC_2H_5 \\ NPO(OC_2H_5)_2 \end{cases} + 3HCl$$

Trichloracetimidoäthylätherphosphorigsäurediäthylester.

---

[1]) Ber. 8, 1519 (1875).

Im ersten Falle scheint das gewünschte Amidin zuweilen entstanden zu sein. Es war aber vom mit entstehenden Anilinchlorhydrat nicht zu trennen, da es sich in den Lösungsmitteln, in denen es sich löste, auch zersetzte zu Trichloracetamidphosphorigsäuredianilid, $CCl_3.CO.NH.PO(NH.C_6H_5)_2$, und Anilin. Im zweiten Falle hätte zunächst das salzsaure Salz des Imidoäthers entstehen müssen. In Wirklichkeit entstand aber Trichloracetamidphosphorigsäurediäthylester, indem sich das Chlorhydrat des Imidoäthers wahrscheinlich ebenso in das Amidderivat und Chloräthyl spaltete, wie beim Trichloracetimidomethylätherchlorhydrat[1]), eine Erscheinung, die bei nicht halogenierten Imidoäthern erst bei höherer Temperatur eintritt. Übrigens trat bei den mit Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid ausgeführten Versuchen stets der charakteristische Geruch des Trichloracetimidomethyläthers auf. Der Äther war jedoch in zu kleiner Menge vorhanden, um isoliert werden zu können. Seine Entstehung verdankt er vielleicht einer Spaltung des primär gebildeten Trichloracetimidomethyläthérphosphorigsäuredimethylesters durch Methylalkohol in Trichloracetimidomethyläther und Phosphorsäureester:

$$CCl_3.C\begin{cases}OCH_3\\N.PO(OCH_3)_2\end{cases} + CH_3OH = CCl_3.C\begin{cases}OCH_3\\NH\end{cases} + PO(OCH_3)_3.$$

Imidchloridderivate sind diejenigen, die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf halogenierte Amide primär entstehen. Das dreifach chlorierte zeigt gegen Temperaturerhöhung eine solche Beständigkeit, daß es im Vakuum unzersetzt destilliert werden kann[2]), während alle übrigen sich dabei zersetzen. Die monohalogenierten, sowie das Chlorbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid sind Flüssigkeiten, die übrigen feste, kristallinische Substanzen. Wie freie Imidchloride sind sie gegen Feuchtigkeit ungemein empfindlich, indem sie unter Chlorwasserstoffentwicklung in Säureamidderivate übergehen. Ihr Schmelzpunkt liegt beträchtlich tiefer als der der Amidderivate.

Die Säureamidderivate, die zugleich Abkömmlinge des Phosphorigsäuredichlorids sind, zeigen gegenüber Luftfeuchtig-

[1]) Vergl. S. 112.

[2]) Wallach, Ann. Chem. 484, 27 (1877).

keit eine größere Beständigkeit, werden jedoch unter Wasser oder durch längeres Liegen an der Luft weiter zersetzt zu Säureamiden, Phosphorsäure und Chlorwasserstoff. Bei den Abkömmlingen des Bromacetamids, Phenylbromacetamids und Chlorbromacetamids ist diese Zersetzlichkeit so groß, daß die entsprechenden Amidderivate gar nicht erhalten werden konnten. Die übrigen lassen sich durch vorsichtiges Umkristallisieren reinigen. Vor Feuchtigkeit geschützt, halten sie sich monatelang.

Durch Einwirkung von Alkohol oder Alkoholaten erhält man daraus Ester, z. B.

$$CCl_3.CONH.POCl_2 + 2\,NaOC_2H_5 = CCl_3.CONH.PO(OC_2H_5)_2 + 2\,NaCl,$$

Trichloracetamidphosphorigsäure-diäthylester.

die auch, wie schon oben erwähnt, aus den Imidchloridderivaten und Alkohol entstehen. Diese Ester lassen sich merkwürdigerweise fast sämtlich durch vorsichtiges Umkristallisieren aus heißem Wasser reinigen; bei längerem Kochen damit werden sie natürlich zersetzt. In verdünnten Alkalien, Ammoniak oder Barytwasser sind sie leicht löslich unter Salzbildung. Durch Verdunsten der Lösung können die Salze in reiner Form gewonnen werden. Man kann sogar teilweise die Lösungen der Ester mit n/10-Alkali titrieren. Der saure Charakter beruht offenbar wie bei den Säureamiden auf tautomerer Umlagerung in die acide Form:

$$CHlg_3.CO.NH.(PO(OC_2H_5)_2 \longrightarrow CHlg_3.C(OH):N.PO(OC_2H_5)_2.$$

Aus den alkalischen Lösungen fallen die Ester durch Säuren wieder aus. Die Salze geben mit Platinchlorid gelbe, kristallinische Niederschläge.

Bei der Einwirkung von Methyl- oder Äthylalkohol oder Alkoholat auf Tribromacetamidphosphorigsäuredichlorid tritt außer der normalen Esterbildung noch ein Ersatz eines Bromatoms durch den Methoxyl- bzw. Äthoxylrest ein, so daß Dibrommethoxyl- bzw. Dibromäthoxylacetamidphosphorigsäuredimethyl- bzw. -diäthylester entstehen:

$$CBr_3.CONH.POCl_2 + 3\,NaOCH_3 =$$
$$CBr_2(OCH_3)CONH.PO(OCH_3)_2 + NaBr + 2\,NaCl.$$
$$\text{bzw. } CBr_3.CONH.POCl_2 + 3\,NaOC_2H_5 =$$
$$CBr_2(OC_2H_5)CONH.PO(OC_2H_5)_2 + NaBr + 2\,NaCl.$$

Es sind dies beständige, aus Wasser kristallisierbare Substanzen; besonders das Äthylderivat konnte in prachtvollen, langen, farblosen Nadeln erhalten werden.

Weder durch Einwirkung von Wasser auf die Chloride, noch durch Verseifung der Ester war es möglich, die dazugehörenden Säuren herzustellen, während dies sowohl G. Jacobsen[1]) mit seinen Phosphorsäurechloriden wie auch Michaelis[2]) bei den N-Oxychlorphosphinen gelang. Bei den letzteren sind die entsprechenden Phosphinsäuren übrigens auch nur beständig in Gegenwart von Halogenatomen; so ist z. B. die Säure $C_6H_5NH.PO(OH)_2$ unbeständig, während die Säure $p\text{-}C_6H_4Cl.NH.PO(OH)_2$ ein fester, gut kristallisierender Körper ist.

Mit Anilin gibt die ätherische Lösung der Säureamidphosphorigsäuredichloride neben Anilinchlorhydrat Dianilide der Form $CHlg_3.CO.NH.PO.(NHC_6H_5)_2$, die durch Behandeln mit Wasser, in dem sie unlöslich sind, leicht von salzsaurem Anilin getrennt werden können. Diese Körper entstehen auch, wie schon gesagt, bei der Einwirkung von Anilin auf die Imidchloridphosphorigsäuredichloride, wahrscheinlich über die entsprechenden Amidinderivate. Es sind gut kristallisierende, hoch schmelzende Körper; wie die Ester haben sie in ihrer tautomeren Form sauren Charakter, so daß sie in verdünnten Alkalien leicht löslich sind und mit Säuren unverändert wieder ausfallen.

Ganz analog entstehen mit Phenylhydrazin Phenylhydrazide, ebenfalls hoch schmelzende, gut kristallisierende Körper, die sich gegen Alkalien wie die Ester und Anilide verhalten.

Außer Derivaten des Acetamids selbst wurden bisher Phenylbromacetamid, Diphenylchloracetamid und α-Dichlorpropionamid zur Untersuchung herangezogen. Es soll später geprüft werden, ob auch β-halogenierte Säureamide mit Phosphorpentachlorid in gleicher Weise reagieren, oder ob man im Phosphorpentachlorid ein Mittel hat, um α- und β-halogenierte Amide zu unterscheiden.

---

[1]) Jacobsen, a. a. O.

[2]) Michaelis, Ann. Chem. 326, 144 (1903).

Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Untersuchungen sollen dazu dienen, unsere Kenntnisse von dem Einfluß negativer Atome und Atomgruppen zu ergänzen und zu vermehren. Über den Einfluß, den negative Gruppen auszuüben vermögen, liegen eine große Anzahl von Arbeiten vor. Ich erinnere nur an die Untersuchungen von Vorländer und Henrich, ohne der anderen aller zu gedenken, die auf diesem Gebiete tätig gewesen sind. Spärlicher fließen die Quellen, wenn man sich orientieren will über den Einfluß negativer Einzelatome.

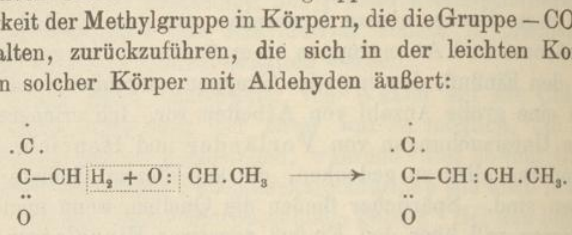
Henrich[1]) hat schon im Jahre 1899 darauf hingewiesen, daß die Vorbedingung eines negativen Charakters einer Gruppe in dem Vorhandensein von doppelten oder dreifachen Bindungen besteht. Er sagt: „Je mehr Valenzen die Atome untereinander sättigen, desto stärker negativ ist die entstehende Atomgruppe". Der negative Charakter einer Gruppe hängt also aufs innigste zusammen mit seinem ungesättigten Charakter, und hier finden wir einen Zusammenhang zwischen den negativen Gruppen und den negativen Atomen. Auch für sie ist Vorbedingung ein möglichst ungesättigter Zustand; nur solche Elemente können ihrer Wirkungsweise nach als negative bezeichnet werden, die in wechselnder Valenz auftreten können und sich nicht mit ihrer höchsten Valenzzahl gebunden haben. Typisch negative Elemente sind die mit einer Valenz gebundenen Halogene, offenbar weil sie infolge der Möglichkeit, auch als höherwertige Elemente zu fungieren, sich in einem ungesättigten Zustande befinden.

Negative Atome oder Atomgruppen können in zweierlei Weise wirken: sie können die Reaktionsfähigkeit anderer Atome oder Radikale erhöhen oder herabsetzen. Bestimmte Regeln, wann das eine und wann das andere geschieht, lassen sich zurzeit kaum aufstellen. Im allgemeinen werden Wasserstoffatome durch negative Einflüsse in ihrer Reaktionsfähigkeit bestärkt. Eine der ersten Beobachtungen dieser Art war die von Victor Meyer entdeckte Ersetzbarkeit eines Wasserstoffatoms der Nitroparaffine durch Metalle. Heute kennen wir eine große Anzahl derartiger Reaktionen; ich erinnere nur an den Diazoessigester. Auf Rechnung des ungesättigten, d. h.

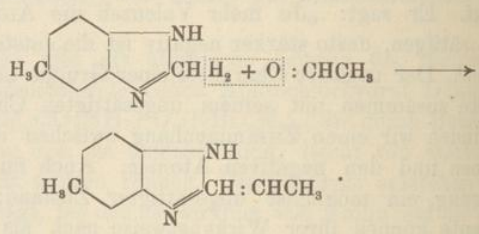
---

[1]) Henrich, Ber. **32**, 673 (1899).

negativen Charakters der Ketongruppe ist auch die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe in Körpern, die die Gruppe $-CO.CH_3$ enthalten, zurückzuführen, die sich in der leichten Kondensation solcher Körper mit Aldehyden äußert:



Ebenso wie die Ketongruppe wirkt die Gruppe C⊟N negativ: auch das α-m-Dimethylbenzimidazol[1]) verbindet sich leicht unter Wasseraustritt mit Aldehyden



Die im Benzolkern befindliche Methylgruppe, die dem negativen Einfluß der Karbimgruppe nicht mehr unterworfen ist, reagiert mit Aldehyd nicht.

So ließen sich leicht noch eine Menge von Beispielen für die unter dem Einfluß negativer Atome oder Gruppen vermehrte Reaktionsfähigkeit aufzählen.

Das bekannteste Beispiel für durch negative Atome hervorgebrachte Verzögerung von Reaktionsfähigkeit ist wohl das Choralhydrat; während im allgemeinen die Gruppierung

sehr leicht unter Wasserabgabe in die Form

[1]) Bamberger u. Berlé, Ann. Chem. 273, 277 (1893).

übergeht, wirken hier die Chloratome derart stabilisierend, daß die Hydratform durchaus beständig geworden ist.

Auch aus meinen Versuchen geht eine derartige doppelte Wirkung der negativen Atome und Gruppen hervor, ich will aus meinen Beobachtungen nur einige wenige herausgreifen:

Daß die Wasserstoffatome des Nitroacetonitrils so reaktionsfähig sind, daß sie sich leicht gegen Chlor oder Brom austauschen lassen, wäre in Analogie mit der Bromierbarkeit des Nitromethans zu stellen; während aber aus diesem bei der Bromierung ein Monobromnitromethan erhalten wird, bekommt man aus Nitroacetonitril, offenbar durch den verstärkten Einfluß zweier negativen Gruppen, stets Dichlor- bzw. Dibromnitroacetonitril. Eine weitere Art einer vergrößerten Reaktionsfähigkeit liegt in der leichten Additionsfähigkeit der Cyangruppe, und zwar nicht nur beim Nitroacetonitril, sondern auch bei den halogenierten Nitrilen. Sie äußert sich in der ungemein raschen Bildung des Trichloracetimidomethyläthers durch direkte Addition von Alkohol an Nitril. Und schließlich beruht doch die Unbeständigkeit des Trichlor- und Nitroacetimidomethylätherchlorhydrats auch auf einer vermehrten Reaktionsfähigkeit, indem der sonst erst bei höherer Temperatur verlaufende Prozeß der Bildung von Amid und Chlormethyl unter dem Einfluß der negativen Atome schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt.

Daß andererseits der negative Charakter einer Verbindung eine Schwächung der Reaktionsfähigkeit und damit eine größere Beständigkeit gewisser Gruppen hervorzubringen vermag, dafür spricht die schwere Verseifbarkeit des Phenylnitro- bzw. Nitroacetonitrils, die Beständigkeit der nitrierten und halogenierten Amidoxime gegen Wasser und besonders die Wasserbeständigkeit des β-Hydroxamoxalsäureimidchlorids.

Allgemeine Regeln über die Wirkungsweise negativer Substituenten kann man jedoch, wie schon gesagt, noch nicht aufstellen.

Experimenteller Teil.

Halogenierte Amidoxime.

I. Chlorierte Amidoxime.

(Mitbearbeitet von **L. Bohrmann.**)

Monochloräthenylamidoxim, $CH_2Cl.C(NH_2)(:NOH)$.

7,5 g Chloracetonitril werden mit einer Lösung von 6,9 g Hydroxylaminchlorhydrat und 5,3 g Natriumkarbonat in 25 g Wasser bei einer Badtemperatur von 30° turbiniert. Nach etwa 15 Minuten ist völlige Lösung des Öles eingetreten. Die Lösung wird so oft ausgeäthert, bis der Äther keinen festen Körper mehr aufnimmt. Beim Verdampfen des Äthers auf dem Wasserbade hinterbleiben 7 g eines fast weißen Körpers von sehr schöner Kristallisationsfähigkeit. Der Körper löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Äther und Aceton, schwer in kaltem Benzol und ist unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Aus heißem Benzol schießt er in schönen, dünnen, langen Nadeln an, die bei 91°—92° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,2246 g Substanz gaben 50,1 ccm N bei 19° und 763 mm.
0,1312 g Substanz gaben 0,1725 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_5ON_2Cl$:	Gefunden:
N	25,80	25,76 %
Cl	32,71	32,53 „ .

Die wäßrige Lösung wird mit verdünnter Natronlauge beim Erwärmen grün, mit konzentrierter Nickelsulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur oliv, beim Erhitzen braun, mit Eisenchlorid braunrot. Sie reduziert, auch nach dem Kochen, alkalisches Quecksilberchlorid nicht, wohl aber sofort beim Kochen mit dem alkalischen Quecksilberchlorid. Das Chlorhydrat fällt beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die äthe-

rische Lösung als weißes, kristallinisches Produkt aus, das bei 116°—118° unter Gasentwicklung schmilzt, nachdem es schon einige Grade vorher gesintert ist.

0,2182 g Substanz gaben 0,4237 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_5ON_2Cl.HCl$:	Gefunden:
Cl	48,97	48,03 %.

Dichloräthenylamidoxim, $CHCl_2.C(NH_2)(:NOH)$.

Ein Molekül Dichloracetonitril wird mit einer Lösung von einem halben Molekül Natriumkarbonat und einem Molekül Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig Wasser unter Kühlung mit Eiswasser geschüttelt. Nach wenigen Minuten erstarrt das Nitril unter Übergang in das Amidoxim, das abfiltriert wird. Der wäßrigen Lösung kann man durch Ausäthern noch eine kleine Menge des Amidoxims entziehen. Ausbeute bis zu 60% der Theorie.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, schwer in kaltem Benzol, sehr schwer in kaltem Ligroin. Aus heißem Benzol schießt er in großen, farblosen Kristallen an, an denen man nach einer gefälligen Mitteilung des Hrn. Dr. Philipp folgende Formen unterscheiden kann: Monoklin, Klinopinakoid, Orthopinakoid, Prisma, abgeleitetes Prisma, Basis, Pyramide, Zwillinge nach dem Prisma. Schmelzpunkt 103°—104° unter Zersetzung.

0,1151 g Substanz gaben 0,0717 g CO_2 und 0,0346 g H_2O.
0,1756 g Substanz gaben 0,1106 g CO_2 und 0,0480 g H_2O.
0,1858 g Substanz gaben 32,2 ccm N bei 18,5° und 751 mm.
0,1544 g Substanz gaben 0,3088 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_4ON_2Cl_2$:	Gefunden:	
C	16,78	16,99	17,18 %
H	2,80	3,34	3,04 „
N	19,58	19,76	— „
Cl	49,65	49,48	— „.

Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung; sie reduziert alkalisches Quecksilberchlorid auch nach längerem Kochen nicht, wohl aber nach einstündigem Erhitzen im Rohr auf 100°. Mit verdünnter Natronlauge oder Ammo-

niak gibt sie zuerst eine schöne, grüne Färbung, die bald verschwindet, indem sich ein zuerst weißer, aber bald gelblich werdender Körper abscheidet, wahrscheinlich Gemische höher molekularer Verbindungen, aus deren Analysen kein Schluß auf die Zusammensetzung gezogen werden kann. Die Analyse des mit Ammoniak erhaltenen Produktes gab Zahlen, die ungefähr auf die Formel $C_8H_{16}O_5N_9Cl$ stimmen. — Mit Silbernitrat entsteht aus der Lösung des Dichloräthenylamidoxims ein weißes Silbersalz, mit Kupfersulfat ein blaugrünes Kupfersalz.

Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung als weißes, kristallinisches Produkt, das bei 135° unter Zersetzung schmilzt; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

0,1384 g Substanz gaben 0,3299 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_4ON_2Cl_2.HCl$:	Gefunden:
Cl	59,33	58,97 %.

Die Acetylverbindung, $CHCl_2.C(:NOH).NH.COCH_3$, entsteht durch Lösen des Dichloräthenylamidoxims in wenig Essigsäureanhydrid und Eindunsten im Vakuum über Kali. Aus Wasser umkristallisiert schmilzt sie bei 114°—115°. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, löslich in Äther, schwer in kaltem Wasser und kaltem Benzol und sehr schwer in Ligroin.

0,1017 g Substanz gaben 13,5 ccm N bei 24° und 760 mm.

	Berechnet für $C_4H_6O_2N_2Cl_2$:	Gefunden:
N	15,14	14,88 %.

Oximidoäthenylamidoxim, $CH(:NOH).C(:NOH).NH_2$, wird erhalten, wenn man Dichloräthenylamidoxim mit einem Überschuß wäßriger, neutraler Hydroxylaminlösung bei 60° behandelt. Direkt entsteht es auch, wenn man ein Molekül Dichloracetonitril mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von fünf Molekülen durch die entsprechende Menge Soda neutralisierten Hydroxylaminchlorhydrats — theoretisch sind vier Moleküle erforderlich — bei 60° bis zum Verschwinden des Nitrils turbiniert. Beim Erkalten scheidet sich der gewünschte Körper in Kristallen aus; der in Lösung gebliebene Teil wird durch Ausäthern gewonnen.

Der Körper ist leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, löslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Aceton und Benzol, aus deren warmer Lösung er beim Erkalten auskristallisiert, unlöslich in Ligroin. Schmelzpunkt 148°—152° unter Zersetzung. Auch nach dem Umkristallisieren enthält der Körper Spuren chlorhaltiger Verunreinigungen. Die Analysen des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Produktes stimmen infolgedessen nicht ganz auf die Theorie.

0,1174 g Substanz gaben 0,0957 g CO_2 und 0,0541 g H_2O.
0,1006 g Substanz gaben 35,2 ccm N bei 25° und 756 mm.

	Berechnet für $C_2H_5O_2N_3$:	Gefunden:
C	23,30	22,23 %
H	4,86	5,12 „
N	40,78	38,80 „.

Die durch Umkristallisieren gewonnenen, glänzenden Kristalle werden beim Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure matt. Gewichtskonstanz tritt erst ein, nachdem der Körper etwa ein Molekül Wasser verloren hat.

Ammoniakalisches Silbernitrat wird in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen unter Bildung eines Silberspiegels reduziert. Sublimatlösung bildet in der Kälte ein Quecksilbersalz, beim Erwärmen tritt Reduktion zu metallischem Quecksilber ein. — Fehlingsche Lösung führt zur Bildung eines Kupfersalzes; Eisenchlorid erzeugt eine rotbraune Färbung.

Diacetyloximidoäthenylamidoxim,
$CH(:NO.COCH_3).C(:NOH).NH.COCH_3$.

Oximidoäthenylamidoxim wird in möglichst wenig Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung im Vakuum über Kali verdunsten gelassen. Es resultierte ein kristallinischer Körper, der durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Der Körper löst sich in Äthyl- und Methylalkohol und Äther, schwer in Wasser und Benzol, kaum in Ligroin. Er schmilzt unscharf zwischen 142° und 150°.

0,2212 g Substanz gaben 43,6 ccm N bei 22° und 761 mm.

	Berechnet für $C_6H_9O_4N_3$:	Gefunden:
N	22,46	22,35 %.

Derselbe Körper kann indirekt aus dem von Söderbaum[1]) aus Dioximidopropionsäure und Essigsäureanhydrid erhaltenen

[1]) Söderbaum, a. a. O.

Produkte gewonnen werden, dessen Auffassung als Acetylisonitrosoacetonitril dadurch bewiesen ist. Wird dieser Körper mit der 5 Molekülen entsprechenden Menge durch Soda neutralisierten Hydroxylaminchlorhydrats in konzentrierter wäßriger Lösung einen Tag lang stehen gelassen, so resultiert nach dem Ausäthern und Verdunsten des Äthers ein weißer Körper, der, aus Wasser umkristallisiert, bei 144°—145° schmilzt. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung. War das Ausgangsprodukt in der Tat Acetylisonitrosoacetonitril, so muß der Körper Monoacetyloximidoäthenylamidoxim von der Formel $CH(:NO.COCH_3).C(:NOH).NH_2$ sein. Eine Analyse wurde aus Mangel an Substanz nicht gemacht. Er wurde bei 40°—50° bis zur Lösung mit Acetanhydrid behandelt, und dann die Lösung im Vakuum über Kali eingedunstet. Es resultierten Kristalle vom Schmelzpunkt 143° bis 148°, deren Identität mit dem Diacetyloximidoäthenylamidoxim auch durch die Analyse festgestellt wurde.

0,1454 g Substanz gaben 28,7 ccm N bei 21° und 759 mm.

	Berechnet für $C_6H_9O_4N_3$:	Gefunden:
N	22,46	22,42 %.

Nickelverbindung aus Oximidoäthenylamidoxim.

Beim Zusammenbringen einer konzentrierten, wäßrigen Oximidoäthenylamidoximlösung mit einer konzentrierten Nickelacetatlösung (gleichgültig, ob zwei oder vier Molekülen) fällt sofort ein rotbrauner Niederschlag aus, der sich in verdünnter Schwefelsäure farblos, in verdünntem Natron mit rotbrauner Farbe löst und bei 250° noch nicht geschmolzen, sondern nur gesintert ist.

0,1154 g Substanz gaben 31,4 ccm N bei 19° und 764 mm.
0,1486 g Substanz gaben 0,0335 g Ni.

	Berechnet für $C_4H_8O_4N_6Ni$:	Gefunden:
N	31,97	31,29 %
Ni	22,38	22,54 „.

Trichloräthenylamidoxim, $CCl_3.C(:NOH).NH_2$.

7,0 g Trichloracetonitril werden zu einer Lösung von 3,53 g Hydroxylaminchlorhydrat (etwas mehr als ein Molekül) und 2,6 g Soda in 15 g Wasser unter Turbinieren und Eiskühlung gegeben. Nach einigen Minuten bildet sich ein

weißer, kristalliner Körper, der abfiltriert wird; aus dem Filtrat kann man durch Ausäthern noch eine kleine Menge gewinnen.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Äther und Chloroform; er ist wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in kaltem Ligroin. Beim Umkristallisieren aus Benzol oder Ligroin erhält man ihn in prachtvoll glänzenden, weißen Kristallblättern, die bei 128°—129° unter Zersetzung schmelzen.

0,1745 g Substanz gaben 24,3 ccm N bei 18° und 742 mm.
0,1111 g Substanz gaben 0,2707 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_3ON_2Cl_3$:	Gefunden:
N	15,78	15,70 %
Cl	60,00	60,28 „ .

Die wäßrige Lösung des Körpers ist grüngelb und wird beim Erwärmen grün. Auf Zusatz von verdünntem Natron oder Ammoniak verschwindet die Farbe. Eisenchlorid färbt braun. Auch nach längerem Kochen reduziert die wäßrige Lösung alkalisches Quecksilberchlorid nicht, wohl aber sofort nach einstündigem Erhitzen im Rohr auf 100°. — Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung in Form farbloser, mikroskopischer Prismen, die bei 140° sich zu zersetzen beginnen.

Chloroximidoäthenylamidoxim, $CCl(:NOH).C(:NOH).NH_2$.

Zu einer Lösung von 19,0 g Hydroxylaminchlorhydrat und 15,6 g Natriumkarbonat in 65 g Wasser wurden unter Turbinieren 7,2 g Trichloracetonitril bei einer Badtemperatur von 65° gegeben. Unter starker Gasentwicklung und violettbrauner Färbung erfolgte nach wenigen Minuten die Abscheidung eines festen Körpers (Trichloräthenylamidoxim), der sich sehr bald wieder löste unter Bildung einer klaren, bräunlich gefärbten Flüssigkeit. Nach dem Erkalten wurde so lange ausgeäthert, bis eine Probe des Äthers keinen Rückstand beim Verdunsten hinterließ. Es resultierten 1,3 g weiße Kristalle, die in Wasser, Alkohol und Äther leicht, in Benzol sehr schwer und in Ligroin nicht löslich waren. Sie wurden durch Lösen in Äther und Fällen mit Ligroin gereinigt. Bei 109° zersetzt sich der Körper plötzlich.

0,1226 g Substanz gaben 33,0 ccm N bei 18,5° und 742 mm.

	Berechnet für $C_2H_4O_2N_3Cl$:	Gefunden:
N	30,54	30,28 %.

Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tief dunkelrotbraune Färbung; sie reduziert alkalisches Quecksilberchlorid erst beim Kochen damit.

II. Bromierte Amidoxime.

(Mitbearbeitet von **H. Grünupp.**)

Monobromäthenylamidoxim, $CH_2Br.C(:NOH).NH_2$.

Ein Molekül Hydroxylaminchlorhydrat und ein Atom Natrium werden, in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, zusammengegeben; von ausgeschiedenem Kochsalz wird abfiltriert und zur methylalkoholischen Lösung des freien Hydroxylamins ein Molekül Bromacetonitril[1]) langsam bei 0°—8° zugefügt. Die Lösung wird im Schwimmexsikkator nicht ganz bis zur Trockene eingedunstet und der Rückstand auf Ton gepreßt. Es hinterbleiben weißlichgelbe Kristalle, die zur weiteren Reinigung nochmals in wenig absolutem Methylalkohol gelöst werden. Dabei bleibt eine kleine Menge anorganischer Verunreinigungen ungelöst zurück; das Filtrat davon wird im Schwimmexsikkator wiederum, aber nicht bis zur Trockene, da sonst Schmieren entstehen, eingedunstet. Die so gebildeten gelblichweißen Blättchen zeigen nach dem Trocknen den Schmelzp. 95°—96°. Sie sind löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer in Äthylalkohol, in den übrigen gebräuchlichen Solvenzien sind sie unlöslich.

Die Lösung des Körpers gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung; mit alkalischer Kupfersulfatlösung gibt sie einen schmutziggrünen, flockigen Niederschlag. Nach einigem Kochen mit Wasser reduziert der Körper alkalisches Quecksilberchlorid nicht, wohl aber beim Kochen mit demselben.

0,0966 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 20° und 754,5 mm.
0,0776 g Substanz gaben 0,0952 g AgBr.

	Berechnet für $C_2H_5ON_2Br$:	Gefunden:
N	18,30	18,34 %
Br	52,29	52,19 „.

[1]) Steinkopf, Ber. **38**, 2695 (1905).

Dibromäthenylamidoxim, $CHBr_2.C(:NOH).NH_2$.

Eine Lösung von einem Molekül freiem Hydroxylamin in absolutem Methylalkohol, hergestellt wie beim Monobromäthenylamidoxim, wird tropfenweise zu einer methylalkoholischen Lösung von einem Molekül Dibromacetonitril[1]) bei nicht über 0° gegeben. Nach dem Verdunsten des Alkohols im Schwimmexsikkator wird der gelblichweiße Rückstand auf Ton gepreßt und aus heißem Toluol umkristallisiert. Es resultieren weiße Nädelchen vom Schmelzp. 120°.

Der Körper ist löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Essigester und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Toluol und unlöslich in Ligroin.

Die wäßrige Lösung des Körpers gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung, mit alkalischer Kupfersulfatlösung einen schmutzig-grünen, flockigen Niederschlag. Sie wird durch alkalisches Quecksilberchlorid in der Kälte nicht reduziert, wohl aber nach einigem Kochen der wäßrigen Lösung.

0,0992 g Substanz gaben 0,0378 g CO_2 und 0,0152 g H_2O.
0,2452 g Substanz gaben 27,0 ccm N bei 26° und 756 mm.
0,0716 g Substanz gaben 0,1158 g AgBr.

	Berechnet für $C_2H_4ON_2Br_2$:	Gefunden:
C	10,35	10,40 %
H	1,72	1,70 „
N	12,07	12,15 „
Br	68,96	68,82 „.

Das Chlorhydrat entsteht beim Einleiten von trockenem Chorwasserstoff in die absolut ätherische Lösung des Amidoxims als weißes, bei 163°—165° unter Zersetzung schmelzendes Pulver, das in Äther, Benzol und Toluol unlöslich ist.

Tribromäthenylamidoxim, $CBr_3.C(:NOH).NH_2$.

Zu einem Molekül einer absolut-methylalkoholischen Lösung von Tribromacetonitril wird eine methylalkoholische Lösung von einem Molekül freien Hydroxylamins sehr langsam unter starker Eiskochsalz-Kältemischung-Kühlung hinzugegeben. Es tritt so-

---

[1]) Steinkopf, Ber. 38, 2695 (1905).

fort Reaktion ein, die bei schlechter Kühlung leicht so heftig werden kann, daß die Ausbeute am gewünschten Produkt in Folge von Nebenreaktionen ganz in Frage gestellt wird. Nach völligem Eintragen des Hydroxylamins läßt man einige Stunden lang bei guter Kühlung stehen und dunstet dann den Methylalkohol im Schwimmexsikkator ab. Die zurückbleibende, schmierige Substanz wird auf Ton gepreßt und so in ein weißes Pulver verwandelt. Dies Pulver durch Kristallisieren von anhaftender, hygroskopischer Verunreinigung zu befreien, gelang nicht. Zur Trennung wurde es in möglichst wenig absolutem Äthylalkohol gelöst, vom Ungelösten wurde filtriert und das Filtrat mit der gleichen Menge absolutem Äther versetzt. Mit einem Teil des Körpers fielen die Verunreinigungen aus, die durch Filtrieren entfernt wurden. Durch Eindunsten des Filtrats im Vakuum erhielt man reines Tribromäthenylamidoxim vom Schmelzpunkt 126°.

Der Körper zersetzt sich nach wenigen Tagen. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung. Er ist in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol leicht, in den übrigen organischen Solvenzien kaum oder nicht löslich.

0,1028 g Substanz gaben 8,6 ccm N bei 27° und 759 mm.
0,1058 g Substanz gaben 0,1914 g AgBr.

	Berechnet für $C_2H_3ON_2Br_3$:	Gefunden:
N	9,00	9,22 %
Br	77,16	76,95 „.

III. Jodierte Amidoxime.

Monojodäthenylamidoxim, $CH_2J.C(:NOH).NH_2$.

Zu einer methylalkoholischen Lösung freien Hydroxylamins, die durch Zusammengeben einer Lösung von 6,95 g Hydroxylaminchlorhydrat in 60 ccm Methylalkohol und einer solchen von 2,3 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Kochsalzes hergestellt war, wurden 16,7 g Jodacetonitril gegeben, und das Gemisch zum Verdunsten in einer großen Kristallisierschale stehen gelassen. Schon nach 4 Stunden hatten sich 4,5 g glänzend-weiße Kristallblättchen abgeschieden, deren Menge sich bis zum nächsten Morgen um 3 g vermehrt hatte.

Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol, leicht

in heißem; beim Erkalten scheiden sie sich aus beiden Lösungsmitteln kristallinisch aus. In Äther sind sie wenig löslich. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmelzen sie bei 123° bis 124° unter Aufblähen und Schwarzwerden, nachdem schon vorher Bräunung eingetreten ist.

0,1705 g Substanz gaben 20,8 ccm N bei 22° und 756 mm.
0,2274 g Substanz gaben 0,2663 g AgJ.

	Berechnet für $C_2H_5ON_2J$:	Gefunden:
N	14,00	13,75 %
J	63,50	63,29 „.

Die wäßrige Lösung reduziert auch nach längerem Kochen alkalisches Quecksilberchlorid nicht, wohl aber beim Kochen mit diesem zusammen. Mit verdünntem Natron oder Ammoniak gibt sie eine ziemlich lange anhaltende Grünfärbung, mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

Die Acetylverbindung entsteht, wenn man 1 g des Amidoxims in 2 ccm Acetanhydrid unter ganz gelindem Erwärmen löst und die Lösung über Kali im Vakuum verdunsten läßt. Es resultiert ein in Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Benzol schwer löslicher Körper, der nach dem Umkristallisieren aus heißem Benzol bei 103°—105° schmilzt.

0,1140 g Substanz gaben 11,9 ccm N bei 19° und 769 mm.

	Berechnet für $C_4H_7O_2N_2J$:	Gefunden:
N	11,57	12,10 %.

Trichloracetimidomethyläther, $CCl_3.C(:NH)(OCH_3)$.

15 g Trichloracetonitril werden mit 40 ccm Methylalkohol 5 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Danach ist der stechende Geruch des Nitrils verschwunden und hat dem terpenartigen des Imidoäthers Platz gemacht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbleibt ein farbloses Öl, das beim Rektifizieren zum größten Teil bei 148°—149° übergeht.

0,1322 g Substanz gaben 0,0967 g CO_2 und 0,0302 g H_2O.
0,1125 g Substanz gaben 7,4 ccm N bei 18° und 768 mm.
0,1357 g Substanz gaben 0,3294 g AgCl.

	Berechnet für $C_3H_4ONCl_3$:	Gefunden:
C	20,40	19,95 %
H	2,27	2,54 „
N	7,93	7,69 „
Cl	60,36	60,05 „.

Trichloracetphenylamidin, $CCl_3.C(:NH).(NH.C_6H_5)$.

Trichloracetimidomethyläther wird mit der gleichen Menge Anilin 5—10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Zur Lösung des überschüssigen Anilins wird mit viel Wasser versetzt, wobei das Amidin zuerst ölig, bald kristallinisch erstarrend sich abscheidet. Es löst sich leicht in Äther, Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin und ist unlöslich in Wasser. Mit verdünntem Natron entwickelt es beim Erwärmen Geruch nach Phenylkarbylamin. Beim Umkristallisieren aus Ligroin resultieren prachtvoll glänzende, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 101°.

0,0999 g Substanz gaben 9,8 ccm N bei 19° und 770 mm.
0,1404 g Substanz gaben 0,2538 g AgCl.

	Berechnet für $C_8H_7N_2Cl_3$:	Gefunden:
N	11,80	11,43 %
Cl	44,85	44,73 „.

Die alkoholische Lösung des Amidins gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung. Durch Erhitzen mit Wasser im Rohr bei 100° wird es nicht verändert.

Das Hydrochlorid, $CCl_3.C(:NH).NH.C_6H_5.HCl$, entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Amidins als weißes, kristallinisches Produkt, das bei 171° zu sintern und sich zu bräunen beginnt und bei 183° völlig geschmolzen ist.

0,1016 g Substanz gaben 0,2121 g AgCl.

	Berechnet für $C_8H_7N_2Cl_3.HCl$:	Gefunden:
Cl	51,82	51,65 %.

Nitroacetonitril.

Darstellung der Methazonsäure.

(Mitbearbeitet von G. **Kirchhoff.**)

Zu einer auf 45°—50° erwärmten Lösung von 20 g Ätznatron in 40 ccm Wasser läßt man 20 g Nitromethan[1]) im

[1]) Siehe Steinkopf, Ber. **41**, 4457 (1908), u. Steinkopf u. Kirchhoff, das. **42**, 3438 (1909).

Laufe von etwa 15 Minuten zutropfen und sorgt durch Kühlung mit Eiswasser dafür, daß die Lösung die Temperatur von 50° nicht übersteigt. Nur gegen Schluß erhöht man die Temperatur für einige Minuten auf 55°. Nach Zugabe des Nitromethans läßt man zur Vervollständigung der Reaktion so lange stehen, bis die Lösung sich von selbst abzukühlen beginnt, kühlt dann in einer Kältemischung auf etwa 10° ab (es schadet nicht, wenn sich dabei Natriummethazonat abscheidet) und neutralisiert nun mit 45 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,170, indem man die Temperatur durch weitere Kühlung mit Kältemischung stets unter 10° hält. Die abgeschiedene Methazonsäure wird stark abgesaugt und auf Ton im Exsikkator getrocknet; sie besteht aus fast rein-weißen Kristallnädelchen. Ausbeute 13—15 g. Von kleinen Mengen mitgerissenen Kochsalzes kann man sie leicht durch Lösen in wenig Äther, ev. Trocknen mit Chlorcalcium, Filtrieren und Eindunsten befreien.

Nitroacetonitril, $NO_2.CH_2.CN$.

(Mitbearbeitet von **L. Bohrmann.**)

Ältere Vorschrift: 15 g Methazonsäure werden in etwa 100 ccm wasserfreiem Äther gelöst, und dazu, indem die ätherische Lösung durch Wasser gekühlt wird, 17,5 g Thionylchlorid gegeben. Der mit dem Reaktionskolben verbundene Rückflußkühler wird mit einem Chlorcalciumrohr abgeschlossen. Tritt nicht von selbst Reaktion ein, so wird das Wasserbad langsam angeheizt. Bald beginnt eine lebhafte Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff. In dem Maße, wie diese abnimmt, erwärmt man stärker, bis man schließlich die Temperatur des Wasserbades so lange auf 55° hält, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Man fügt nach dem Erkalten noch etwas trockenen Äther zu und filtriert von einer geringen Trübung ab. Die Ätherlösung wird mit Wasser durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und in der Kälte mit Tierkohle entfärbt. In diese Lösung wird unter Kühlung so lange trockenes Ammoniak eingeleitet, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Man erhält ein gelb gefärbtes Produkt, das noch durch etwas Chlorammonium verunreinigt ist. Durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Ausziehen mit Äther,

Trocknen der Ätherlösung, Entfärben mit Tierkohle und Ausfällen mit Ammoniak wird es einer ersten und durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol einer zweiten Reinigung unterworfen. Es resultieren ungemein leichte, feine Kristalle von gelblich-weißer Farbe, die sich bei höherer Temperatur dunkel färben und sich bei etwa 130°—135° unter Gasentwicklung zersetzen.

Die Analysen stimmen auf die von der Theorie für das Ammoniumsalz des Nitroacetonitrils geforderten Werte.

0,1505 g Substanz gaben 0,1284 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.
0,1213 g Substanz gaben 42 ccm N bei 15° und 766 mm.

	Berechnet für $C_2H_5O_2N_3$:	Gefunden:
C	23,30	23,27 %
H	4,85	5,12 „
N	40,78	40,89 „.

Der Körper ist in Wasser spielend leicht löslich; in verdünntem Alkali löst er sich unter Ammoniakentwicklung. Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung eine rotbraune Färbung, Kalomel einen schwarzen Niederschlag. Silbernitrat gibt einen bräunlichen, recht explosiven Niederschlag des Silbersalzes. — Beim Behandeln der Lösung des Ammonsalzes mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure und nachherigem Zufügen von Alkali tritt blutrote Färbung ein.

Zur Darstellung des freien Körpers wird die konzentrierte, wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes mit etwas weniger als der theoretisch erforderlichen Menge nicht zu verdünnter Schwefelsäure versetzt, mehrmals ausgeäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet und im Schwimmexsikkator eingedunstet. Es hinterbleibt ein gelbliches, leicht bewegliches Öl von ganz schwachem, eigentümlichem Geruch. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung stimmen auf die Formel des Nitroacetonitrils.

0,1626 g Substanz gaben 0,1696 g CO_2 und 0,0395 g H_2O.
0,1748 g Substanz gaben 49,7 ccm N bei 21° und 760 mm.

	Berechnet für $C_2H_2O_2N_2$:	Gefunden:
C	27,91	27,83 %
H	2,33	2,64 „
N	32,56	32,38 „.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktsmethode. $k = 50$.

0,1549 g Substanz erniedrigten den Schmelzpunkt von 24,908 g Benzol um 0,33.

	Berechnet für $C_2H_2O_2N_2$:	Gefunden:
M	86	94.

Der Körper ist schwerer als Wasser, sein spez. Gewicht ist = 1,36 bei 18°; er ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Leicht löst er sich in organischen Solvenzien, wie Äther, Alkohol, Methylalkohol und Benzol. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine, seine alkoholische Lösung eine rote Färbung. Beim Erhitzen braust das Öl plötzlich unter Zersetzung auf ohne jedoch zu explodieren.

Die Reinigung des Öles kann nicht durch Destillation im luftverdünnten Raume erfolgen, da das unreine Nitril sich nur zum kleinen Teile unzersetzt destillieren läßt. Schneller kommt man dagegen durch Destillation mit Wasserdampf im luftverdünnten Raume zum Ziele, doch ist die Ausbeute dabei nicht besser.

Neuere Vorschrift: 15 g Methazonsäure werden in 75—80 ccm trockenem Äther gelöst und im Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung werden ohne weitere Wärmezufuhr 17,5 g (= 1 Molekül) Thionylchlorid zugegeben, indem man die Geschwindigkeit der Zugabe derart regelt, daß die Lösung immer im Sieden bleibt. Man läßt dann stehen, bis keine SO_2- und HCl-Entwicklung mehr zu bemerken ist (etwa $^1/_2$ Stunde lang), filtriert von einer Spur fester Substanz und vertreibt den Äther und damit einen großen Teil der gelösten schwefligen Säure und Salzsäure, indem man einen trockenen Luftstrom durch die Lösung leitet. Nach Versetzen mit etwa 60 ccm frischen Äthers wird mit etwa 30 ccm Wasser durchgeschüttelt, im Scheidetrichter getrennt, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet, mit Tierkohle gereinigt und nach dem Filtrieren wider durch einen trocknen Luftstrom verjagt. Man erhält so Nitroacetonitril in einem solchen Grade der Reinheit, daß man es zu den meisten chemischen Umsetzungen direkt verwenden kann.

Cyannitroformaldehydphenylhydrazon[1]), $CN.C(NO_2):NNHC_6H_5$.

Zu einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von Nitroacetonitrilammoniak wird so lange von einer durch Diazotieren von Anilin in salpetersaurer Lösung hergestellten Benzoldiazoniumnitratlösung gegeben, als noch ein fester Körper ausfällt. Dieser Körper wird abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert, woraus er in glänzenden, rotbraunen Kristallen anschießt, die bei 108° sich zu zersetzen beginnen.

0,1530 g Substanz gaben 39,1 ccm N bei 18,5° und 757 mm.

	Berechnet für $C_8H_6O_2N_4$:	Gefunden:
N	29,43	29,37 %.

Der Körper löst sich schwer in Wasser und sehr schwer in Ligroin; löslicher ist er in kaltem und sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Methylalkohol, Äther und Benzol. Seine wäßrige Lösung färbt Wolle intensiv gelb an. In verdünnten Alkalien löst er sich ziemlich leicht, in konzentrierter Kalilauge in der Kälte sehr schwer, in der Hitze leichter mit roter bis rotbrauner Farbe; mit verdünnten Säuren fällt er wieder aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit rotbrauner Farbe.[2])

---

[1]) Vergl. V. Meyer u. Ambühl, Ber. **8**, 751, 1073 (1875), sowie v. Pechmann, Ber. **25**, 3197 (1892) und Bamberger, Ber. **31**, 2626 (1898).

[2]) Ich möchte hier erwähnen, daß auch Nitroacetamid [vgl. W. Steinkopf, Ber. **37**, 4626 (1904)] in Form seines Ammoniumsalzes in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Benzoldiazoniumsulfatlösung ein Hydrazon als leuchtend gelben Körper liefert, der aus Essigester in orangegelben Nädelchen kristallisiert, die bei 160° sich unter Gasentwicklung zu zersetzen beginnen. Der Körper ist wenig löslich in Wasser und Äther, fast unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, besonders leicht in der Wärme. In konzentriertem Ammoniak löst er sich mit rotgelber Farbe. Wolle wird gelb angefärbt.

0,0658 g Substanz gaben 14,8 ccm N bei 18° und 765 mm.

	Berechnet für $C_8H_8O_3N_4$:	Gefunden:
N	26,72	26,14 %.

Der Körper hat demnach die Formel $NH_2.CO.C.(NO_2):N.NHC_6H_5$ und ist anzusprechen als Nitroglyoxylsäureamidphenylhydrazon.

Nitroäthenylamidoxim, $CH_2(NO_2).C(NH_2)(:NOH)$.

2 g Nitroacetonitrilammoniak, in möglichst wenig Wasser gelöst, werden mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 1,35 g Hydroxylaminchlorhydrat zusammengebracht. Die klare Lösung scheidet im Laufe eines Tages schmutzig-gelbe Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser eine gelbliche, bei 108° sich plötzlich unter heftiger Gasentwicklung zersetzende Substanz darstellen. Der Körper ist selbst in heißem Alkohol und Methylalkohol wenig löslich, in Äther, Benzol, Ligroin, Aceton und Chloroform so gut wie unlöslich.

Eisenchlorid gibt mit der wäßrigen Lösung des Körpers eine violett-schwarze Färbung. Auch nach einigem Kochen mit Wasser tritt keine Reduktion von alkalischem Quecksilberchlorid ein, wohl aber beim Erwärmen mit Alkali.

0,1156 g Substanz gaben 35,4 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Berechnet für $C_2H_5O_3N_3$:	Gefunden:
N	35,29	35,12 %.

Dichlornitroacetonitril, $CCl_2(NO_2).CN$.

In eine konzentrierte, wäßrige Lösung von Ammoniumacinitroacetonitril wird unter Kühlung mit Eiswasser so lange Chlor geleitet, bis es nicht mehr absorbiert wird. Man erkennt dies daran, daß das Wasser die grüne Farbe des Chlors annimmt. Das schwere Öl, das dabei ausfällt, wird in Äther aufgenommen, die rötliche, ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und mit Tierkohle in der Kälte entfärbt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand im luftverdünnten Raume fraktioniert. Dabei darf nicht zu weit abdestilliert werden, weil gegen Schluß durch die Anhäufungen der Verunreinigungen wie beim Nitroacetonitril zuweilen plötzliche Zersetzung unter starker Gasentwicklung eintritt. Siedepunkt des reinen Dichlornitroacetonitrils = 39° (21 mm). Farbloses, schweres Öl, das die Augen stark zu Tränen reizt. Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck zersetzt es sich.

0,1477 g Substanz gaben 0,2717 g AgCl.

	Berechnet für $C_2O_2N_2Cl_2$:	Gefunden:
Cl	45,81	45,51 %.

Dibromnitroacetonitril, $CBr_2(NO_2).CN$.

Die wäßrige Lösung von Nitroacetonitrilammoniak (2 g Substanz auf 50 ccm Wasser) wird so lange bei gewöhnlicher

Temperatur mit Brom versetzt, bis dieses nicht mehr absorbiert wird. Dabei scheidet sich ein die Augen zu Tränen reizendes, schweres Öl aus. Es wird ausgeäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet, mit Tierkohle in der Kälte entfärbt, im Vakuum abgedunstet und der Rückstand im luftverdünnten Raume rektifiziert. Nach einer geringen Menge Vorlauf geht die Hauptmenge bei 57°—58° (12 mm) über. Schwach gelbes, unangenehm riechendes Öl, das bei etwa − 30° zu einer kristallinen Masse erstarrt.

0,2522 g Substanz gaben 0,3881 g AgBr.

	Berechnet für $C_2O_2N_2Br_2$:	Gefunden:
Br	65,57	65,48 %.

Die alkoholische Lösung des Öles gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Cyanmethylnitrolsäure, CN.C(:NOH).NO_2.

Zu einer Lösung von 2 g Ammoniumacinitroacetonitril in 10 ccm Wasser wird eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 1,4 g Natriumnitrit gegeben. Diese Lösung wird unter sehr guter Eiskühlung langsam mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch die zuerst rote Färbung in hellgelb umschlägt. Nachdem man $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang unter Kühlung stehen gelassen hat, wird mehrfach ausgeäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet und im Schwimmexsikkator eingedunstet. Es bildet sich ein zähes Öl, das nach längerem Stehen zu schönen Kristalldrusen erstarrt. Ausbeute 1,2 g.

Der Körper, der hygroskopisch ist, löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol, kaum in Chloroform und gar nicht in Ligroin. Er beginnt schon nach kurzer Zeit, sich unter Verschmieren zu zersetzen; dabei tritt ein stechender, brenzlicher Geruch auf. In Alkalien löst er sich mit roter Farbe; die Färbung ist besonders schön beim Versetzen einer alkoholischen Lösung mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak.

Durch Einleiten von trocknem Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure erhält man ein rotes Ammoniumsalz, das unter ständiger, wenn auch langsamer Ammoniakentwicklung Zersetzung erleidet. Mit Silbernitratlösung gibt die wäß-

rige Lösung des Ammonsalzes ein karminrotes, unter dem Mikroskop deutlich kristallines Silbersalz, das in der Flamme schwach verpufft.

Nitroacetamid aus Nitroacetonitril.

5 g Nitroacetonitril und 2,3 g absoluter Methylalkohol werden in 10 ccm trocknem Äther gelöst. Diese Lösung wird unter guter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung im Laufe von etwa 15 Minuten mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt und dann in der Kältemischung stehen gelassen. Schon nach kurzer Zeit beginnt ein fester Körper sich abzuscheiden, und am nächsten Morgen ist das ganze Gefäß mit einem Brei von Kristallen durchsetzt. Nach dem Filtrieren werden diese zur Entfernung anhaftenden Chlorwasserstoffs ins Vakuum über Kali gestellt. Das Filtrat wird eingedunstet und der entstehende Rückstand mit den abfiltrierten Kristallen vereinigt. Das Ganze wird aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute = 2,5 g (41 % der Theorie.)

0,0896 g Substanz gaben 21,00 ccm N bei 18,5° und 758 mm.

	Berechnet für $C_2H_4O_3N_2$:	Gefunden:
N	26,93	26,96 %.

Das so erhaltene Nitroacetamid schmilzt ohne Zersetzung bei 106°—107°; es zersetzt sich bei 115°. (Ebenso verhielt sich ein gut gereinigtes Nitroacetamid, das aus Ammoniumacinitroessigester hergestellt war.) Wird das Amid in wenig Alkohol gelöst und mit etwas konzentriertem, wäßrigem Ammoniak versetzt, so entsteht ein Ammoniumsalz vom Zersetzungspunkt 151°—152°. Dies gibt in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung, mit Kupfersulfat ein grünes, mit Bleiacetat ein gelbes, mit Silbernitrat ein weißes, verpuffendes Salz; Merkuronitrat erzeugt eine schwarze Fällung. Brom wird lebhaft entfärbt unter Ausscheidung eines weißen Körpers, der sich als Dibromnitroacetamid erweist, sowohl durch den beim Kochen mit Wasser auftretenden, stechenden Geruch, als auch durch den Schmelzpunkt, der zu 115°—116° gefunden wurde. — Alle diese Reaktionen beweisen, daß der Körper mit Nitroacetamid identisch ist.

Einwirkung primärer aromatischer Amine auf Nitroacetonitril.

(Mitbearbeitet von **G. Kirchhoff.**)

Nitroacetonitril und Anilin.

Von einer nicht zu verdünnten, ätherischen Anilinlösung wird so lange vorsichtig und unter guter Kühlung mit Eis zu einer ätherischen Nitroacetonitrillösung gesetzt, als noch ein fester Körper sich ausscheidet. Das Produkt sieht fast rein weiß aus, vorausgesetzt, daß die Ausgangsmaterialien rein waren und die Darstellung mit der nötigen Vorsicht geschah. Nach dem Filtrieren wird der Körper mit Äther gewaschen und sofort auf Ton gepreßt. Schmelzpunkt = 80°.

Der Körper kann unter teilweiser Zersetzung aus Benzol umkristallisiert werden. Dabei kommen gelbgefärbte, in zentrischer Strahlung angeordnete Kristallbündel heraus. Er ist in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol sehr leicht löslich, weniger leicht in Benzol und Chloroform und schwer in Äther und Ligroin.

0,1089 g Substanz gaben 0,2131 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.
0,1123 g Substanz gaben 22,2 ccm N bei 15,5° und 761 mm.

	Berechnet für $C_8H_9O_2N_3$:	Gefunden:
C	53,63	53,35 %
H	5,03	5,51 „
N	23,46	23,15 „.

Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung des Produktes Braunfärbung. Erhitzen mit Wasser, Säuren oder Basen bewirkt Spaltung in Nitril und Anilin. — Wird in die ätherische Lösung des Körpers Ammoniakgas geleitet, so fällt Nitroacetonitrilammoniak aus, während Anilin in Lösung bleibt; beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas entsteht eine Fällung von Anilinchlorhydrat, und Nitroacetonitril bleibt in Lösung. — Das Amidin läßt sich im Vakuum bei etwa 50° Badtemperatur mit Vorsicht in Form hellgelber Kristalle sublimieren.

Nitroacetonitril und o-Toluidin.

Eine konzentrierte, ätherische Lösung von o-Toluidin wird nach und nach unter Eiskühlung mit einem Molekül Nitro-

acetonitril versetzt. Die fast ganz erstarrte Masse wird nach einigem Stehen auf Ton gepreßt und hier mit wenig Äther ausgewaschen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol und Ligroin wird der Körper gereinigt. Um ihn ganz farblos zu bekommen, muß man seine ätherische Lösung in der Kälte mit Tierkohle entfärben und dann im Schwimmexsikkator eindunsten. Schmelpunkt = 77°—78°.

0,0966 g Substanz gaben 0,1988 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_2N_3$:	Gefunden:
C	55,95	56,13 %
H	5,70	5,99 „.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich löslich in Äther und Benzol und sehr schwer in Ligroin.

Nitroacetonitril und m-Xylidin.

Frisch destilliertes m-Xylidin wird in absolut-ätherischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Nitroacetonitril unter guter Kühlung versetzt. Das Produkt wird ebenso gereinigt, wie das Toluidinderivat. Schmelzpunkt = 86°—86,5°.

0,1613 g Substanz gaben 0,3413 g CO_2 und 0,0937 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N_3$:	Gefunden:
C	57,96	57,72 %
H	6,28	6,46 „.

Der Körper ist in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol sehr leicht, in Benzol ziemlich, in Äther schwer und in Ligroin sehr schwer löslich.

Produkt aus Dibromnitroacetonitril und Anilin.

Äquimolekulare Mengen Dibromnitroacetonitril und Anilin werden in ziemlich verdünnter, absolut ätherischer Lösung nach und nach unter Kühlung mit Eiswasser zusammengegeben. Es scheidet sich ein reinweißer Körper aus, der nach etwa $^1/_2$ stündigem Stehen abfiltriert und mehrfach mit trockenem Äther ausgewaschen wird. Er läßt sich unter großen Verlusten aus Benzol umkristallisieren. Schmelzpunkt sowohl des rohen wie des kristallisierten Körpers = 91°—92°.

Der Körper ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther und kaltem Benzol wenig löslich. Die wäßrige Lösung scheidet

mit verdünntem Natron ein Öl ab, das mit Chlorkalk intensiv die Kyanolreaktion auf Anilin gibt.

0,1361 g Substanz gaben 19,5 ccm N bei 21° und 759 mm.
0,1077 g Substanz gaben 0,0773 g AgBr.

	Berechnet für $C_8H_8O_2N_3Br$:	Gefunden:
N	16,28	16,29 %
Br	30,69	30,54 „

Nitroessigsäure.

Nitroessigsaures Kali, CH(:NOOK).COOK.

I. Aus Fulminursäure.

5 g fulminursaures Ammonium werden mit 45 ccm Kalilauge 1:1 am Rückflußkühler $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden erhitzt. Unter starker Ammoniakentwicklung tritt Lösung ein. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz der Nitroessigsäure in schönen Nadeln aus; es wird nach dem Filtrieren mit Alkohol und Äther gewaschen. Aus starkem Kali, eventuell unter Zugabe von Alkohol, kann es umkristallisiert werden. Es löst sich leicht in Wasser und ist unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1345 g Substanz gaben 8,8 ccm N bei 21° und 751 mm.
0,0811 g Substanz gaben 0,0772 g K_2SO_4.

	Berechnet für $C_2HO_4NK_2$:	Gefunden:
N	7,73	7,73 %
K	43,09	42,68 „

Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung. Mit Bleiacetat entsteht ein weißes, mit Sublimat ein gelbliches und mit Silbernitrat ebenfalls ein gelbliches Salz. Sie alle verpuffen in der Flamme, am stärksten das Silbersalz.

Verdünnte Schwefelsäure macht aus der Lösung des Kaliumsalzes unter Kohlendioxydentwicklung Nitromethan frei. — Eine konzentrierte, wäßrige Lösung wurde in einem Fraktionierkolben mit der berechneten Menge mäßig verdünnter Schwefelsäure versetzt und erhitzt. Das mit den Wasserdämpfen übergehende, zu Boden sinkende Öl wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und rektifiziert. Siedepunkt 99,5°.

0,1218 g Substanz gaben 25,1 ccm N bei 20° und 750 mm.

	Berechnet für CH_3O_2N:	Gefunden:
N	22,95	23,27 %.

II. Aus Nitroacetonitril.

5 g Ammoniumacinitroacetonitril werden mit 45 ccm Kali 1:1 $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Unter Ammoniakentwicklung tritt Lösung ein; nach etwa 10 Minuten bilden sich in der Flüssigkeit eine Menge weißer Kristalle, die sich bei weiterem Erhitzen zum größten Teile wieder lösen. Nach dem Erkalten wird das entstandene nitroessigsaure Kalium wie bei I gereinigt. Rohausbeute 5,8 g.

0,1019 g Substanz gaben 0,0966 g K_2SO_4.

	Berechnet für $C_2HO_4NK_2$:	Gefunden:
K	43,09	42,52 %.

Durch Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure wurde Nitromethan vom Siedepunkt 100°—100,5° erhalten.

0,1012 g Substanz gaben 20,15 ccm N bei 14° und 765 mm.

	Berechnet für CH_3O_2N:	Gefunden:
N	22,95	23,58 %.

III. Aus Nitroacetamid.

2 g Ammoniumacinitroacetamid wurden, wie oben, mit 15 ccm Kali behandelt. Es traten dieselben Erscheinungen wie bei Versuch II auf. Rohausbeute 2,4 g.

0,1364 g Substanz gaben 0,1298 g K_2SO_4.

	Berechnet für $C_2HO_4NK_2$:	Gefunden:
K	43,09	42,68 %.

IV. Aus Methazonsäure.

2 g Methazonsäure wurden, wie oben, mit 15 ccm Kali behandelt. Es bildete sich eine hellgelbe Lösung, deren Farbe sich beim Kochen nicht änderte. Rohausbeute an nitroessigsaurem Kalium 1,4 g.

0,1101 g Substanz gaben 0,1048 g K_2SO_4.

	Berechnet für $C_2HO_4NK_2$:	Gefunden:
K	43,09	42,75 %.

V. Aus Nitromethan.

50 g Nitromethan werden im Laufe von etwa 20 Minuten in 250 ccm Kalilauge 1:1 in der Weise tropfen gelassen, daß

die Temperatur stets zwischen 45° und 50° beträgt. Nur gegen Schluß läßt man sie für einige Minuten auf 55° steigen. Sobald man am freiwilligen Sinken der Temperatur die Beendigung der Reaktion erkennt, erhitzt man für zehn Minuten zum Sieden. Beim Abkühlen kristallisiert nitroessigsaures Kalium aus, das wie oben gereinigt wird.

0,1643 g Substanz gaben 0,1555 g K_2SO_4.

	Berechnet für $C_2HO_4NK_2$:	Gefunden:
K	43,09	42,43 %.

Nitroessigsäure, $NO_2.CH_2.COOH$.

Nitroessigsaures Kalium wird in möglichst fein verteiltem Zustand in trocknem Äther suspendiert. In die Suspension leitet man trocknen Chlorwasserstoff eventuell unter Kühlung bis zur Sättigung, filtriert und entfernt im Filtrat den Äther durch Abdestillieren im Vakuum, wobei die Nitroessigsäure in analysenreinem Zustand hinterbleibt. Der Filterrückstand wird in gleicher Weise mit Chlorwasserstoff so oft behandelt, als der Äther beim Verdunsten noch Nitroessigsäure gibt. Durch Umkristallisieren aus Chloroform erhält man die Säure in Form prachtvoller, langer Nadeln.

Analyse des Rohproduktes:

0,1754 g Substanz gaben 0,1454 g CO_2 und 0,0461 g H_2O.
0,1297 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 18° und 747 mm.

	Berechnet für $C_2H_3O_4N$:	Gefunden:
C	22,86	22,61 %
H	2,86	2,92 „
N	13,30	13,65 „.

Analyse des kristallisierten Produktes:

0,1723 g Substanz gaben 19,7 ccm N bei 17° und 755 mm.

	Berechnet für $C_2H_3O_4N$:	Gefunden:
N	13,30	13,18 %.

Die Säure löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Wasser, in letzterem unter langsam beginnender Zersetzung, wenig in kaltem, leicht in heißem Chloroform, Benzol und Toluol und ist unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt unter Gasentwicklung bei 87°—89°.

Bei langsamem Eintragen in starke Kalilauge resultiert nitoessigsaures Kalium. Beim Erhitzen der wäßrigen

Lösung geht mit den Wasserdämpfen Nitromethan vom Siedepunkt 100°—101° über.

0,1202 g Substanz gaben 23,7 ccm N bei 16° und 747 mm.

	Berechnet für CH_3O_2N:	Gefunden:
N	22,95	22,59 %.

Nitroessigsaures Anilin entsteht aus der ätherischen Lösung der Säure mit Anilin als silberglänzende Blättchen, die durch Abpressen auf Ton und Auswaschen mit Äther gereinigt werden. Der Körper wurde sofort analysiert, da er sich nach längerem Stehen zersetzte.

0,1528 g Substanz gaben 0,2695 g CO_2 und 0,0691 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{10}O_4N_2$:	Gefunden:
C	48,49	48,11 %
H	5,05	5,03 „.

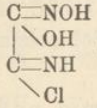
Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Benzol, sehr wenig in Äther.

Nitroessigsaures Phenylhydrazin wird analog in farblosen Kristallblättchen erhalten. Schmelzpunkt = 58° unter Zersetzung.

0,0819 g Substanz gaben 0,1345 g CO_2 und 0,0356 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{11}O_4N_3$:	Gefunden:
C	45,07	44,78 %
H	5,16	4,83 „.

β-Hydroxamoxalsäureimidchlorid,



(Mitbearbeitet von **Boris Jürgens.**)

I. Aus Nitroacetamid und Thionylchlorid.

4 g fein gepulvertes Nitroacetamidammoniak werden sehr langsam in 12 g Thionylchlorid gegeben (nicht umgekehrt). Dieses Gemisch wird in einem mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben im Wasserbade nach und nach bis auf 50°—60° erhitzt, bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Das Reaktionsgemisch wird nach Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids so oft ausgeäthert, bis der Äther keinen festen Körper mehr aufnimmt, der Äther dann abgedunstet und der

zurückbleibende, gelblich-weiße Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Es resultieren schöne, weiße Kristalle, die beim Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure matt werden, indem sie ein Molekül Kristallwasser abgeben. Das im Vakuum getrocknete Produkt schmilzt bei 157°—158°.

Das gleiche Produkt wird erhalten, wenn man freies Nitroacetamid, zur Regelung der Reaktion in etwas Äther suspendiert, mit etwas mehr als einem Molekül Thionylchlorid bei etwa 50° behandelt, bis keine Gasentwicklung mehr statthat. Man kann dann nach dem Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids den Rückstand direkt aus Wasser umkristallisieren.

II. Aus Methazonsäure und Thionylchlorid.

1 g Methazonsäure wird in etwa 10 ccm wasserfreiem Äther gelöst und hierzu unter Kühlung mit Wasser 1,3 g Thionylchlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch bleibt in einem verschlossenen Gefäße so lange bei gewöhnlicher Temperatur bei hellem Lichte (am besten in direktem Sonnenlicht) stehen, bis die nach und nach ausfallenden, an den Wandungen des Gefäßes haftenden, drusenförmigen, bräunlichen Kristalle sich nicht mehr vermehren, was je nach der Jahreszeit einige Tage bis 3 Wochen lang dauert. Man gießt den Äther ab und verdunstet ihn im Schwimmexsikkator, wodurch man noch eine weitere Menge des Körpers erhält, und kristallisiert das Ganze aus heißem Wasser um. Schmelzpunkt 157°—158°.

III. Aus Nitroacetamid und Chlorwasserstoff.

1 g Nitroacetamid wird in etwa 250 g trockenem Äther suspendiert; dabei löst sich der größte Teil des Nitroacetamids auf. In den Äther wird unter Kühlung mit Eiswasser bis zur Sättigung trockner Chlorwasserstoff geleitet und das Ganze 2—3 Tage lang sich selbst überlassen. Daß Reaktion eingetreten ist, erkennt man schon daran, daß auch das zuerst ungelöste Amid sich nach wenigen Stunden gelöst hat. Nach dem Eindunsten des Äthers braucht der Rückstand nur aus Wasser umkristallisiert zu werden. Schmelzpunkt = 162°.

IV. Aus Nitroacetonitril und Chlorwasserstoff.

Die Darstellung geschieht ganz analog der aus Nitroacetamid durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von Nitroacetonitril.

Während die Ausbeute bei der ersten Darstellungsmethode sehr gering ist, ist sie bei den drei übrigen recht gut.

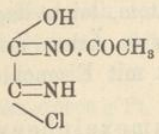
0,1885 g Substanz gaben 0,1332 g CO_2 und 0,0475 g H_2O.
0,1389 g Substanz gaben 0,0970 g CO_2 und 0,0338 g H_2O.
0,2270 g Substanz gaben 45,4 ccm N bei 21° und 756 mm.
0,1161 g Substanz gaben 0,1342 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_3O_2N_2Cl$:	Gefunden:	
C	19,60	19,27	19,06 %
H	2,45	2,80	2,70 „
N	22,87	22,60	— „
Cl	28,94	28,59	— „.

Der Körper löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, weniger leicht in Wasser und Aceton, schwer in Äther und ist fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schöne, tiefrote Färbung. In Soda löst er sich unter Kohlendioxydentwicklung.

Wird zu seiner wäßrigen Lösung konzentrierte Kupferacetatlösung und dann vorsichtig Tropfen für Tropfen Ammoniak zugegeben, so fällt das Kupfersalz als flockiger Niederschlag aus.

Acetyl-β-hydroxamoxalsäureimidchlorid,



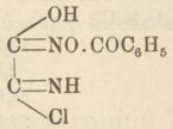
0,5 g Imidchlorid werden in etwa 5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und schnell bis zum beginnenden Sieden erhitzt; es scheidet sich beim Erkalten ein weißer Körper aus, der abfiltriert, mit wenig Essigsäureanhydrid gewaschen, auf Ton getrocknet und mehrfach aus Toluol umkristallisiert wird. Schmelzpunkt = 131°. Ausbeute an reinem Produkt etwa 30% der Theorie.

0,1266 g Substanz gaben 0,1344 g CO_2 und 0,0359 g H_2O.
0,1205 g Substanz gaben 18 ccm N bei 21° und 758 mm.

	Berechnet für $C_4H_5O_3N_2Cl$:	Gefunden:
C	29,18	28,95 %
H	3,04	3,15 „
N	17,02	16,96 „ .

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser, Chloroform und Aceton, wenig löslich in kaltem und sehr leicht löslich in heißem Toluol, kaum löslich in Äther und unlöslich in Ligroin. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Benzoyl-β-hydroxamoxalsäureimidchlorid,



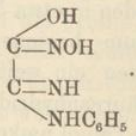
0,5 g Imidchlorid werden mit 5 ccm Benzoylchlorid schnell bis zum beginnenden Sieden erhitzt; beim Erkalten fällt ein rein weißer Körper aus, der nach dem Trocknen auf Ton und Umkristallisieren aus Wasser bei 169° schmilzt. Bei längerem Erwärmen des Reaktionsgemisches wird die Ausbeute wesentlich herabgesetzt.

0,1039 g Substanz gaben 0,1819 g CO_2 und 0,0301 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_7O_3N_2Cl$:	Gefunden:
C	47,67	47,75 %
H	3,09	3,22 „ .

Der Körper löst sich sehr leicht in Alkohol, Chloroform und Aceton, wenig in kaltem, leicht dagegen in heißem Wasser und Benzol, sehr schwer in Äther und gar nicht in Ligroin. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

β-Hydroxamoxalphenylamidin,



Eine wäßrige Lösung von 1 g Imidchlorid liefert bei kräftigem Schütteln mit 0,8 g (Theorie = 0,7 g) Anilin nach kurzer Zeit einen weißen, festen Körper, der nach dem Filtrieren aus Wasser umkristallisiert wird. Dabei darf nicht zu lange er-

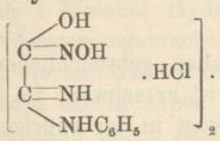
wärmt werden, da sonst Zersetzung unter Entwicklung von Carbylamin eintritt. Schmelzp. = 185°. Ausbeute an reinem Produkt = 34% der Theorie.

0,0591 g Substanz gaben 0,1164 g CO_2 und 0,0285 g H_2O.
0,0262 g Substanz gaben 5,4 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Berechnet für $C_8H_9O_2N_3$:	Gefunden:
C	53,63	53,71 %
H	5,03	5,34 „
N	23,46	23,63 „.

Der Körper löst sich schwer in kaltem und leicht in heißem Alkohol uud Wasser; in Äther, Chloroform und Benzol ist er auch in der Hitze schwer löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schöne, blaue, die alkoholische Lösung eine braune Färbung. — Salpetrige Säure reagiert mit dem Amidin unter Bildung eines gelben Körpers, der sich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe löst.

Platinchloriddoppelverbindung des β-Hydroxamoxalphenylamidinchlorhydrats.

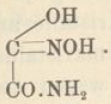


0,2 g Imidchlorid und 0,42 g Platinchlorid werden mit 1,8 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,100[1]) versetzt. Es wird einige Minuten lang erhitzt, bis die Lösung ganz klar geworden ist. Beim Erkalten scheiden sich dann schöne, gelbe Kristalle aus, die nach dem Abfiltrieren mit sehr wenig Wasser gewaschen werden.

0,1144 g Substanz gaben 0,0306 g Pt.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}O_4N_6Cl_6Pt$: (Mol.-Gew. = 768)	Gefunden:
Pt	25,39	26,75 %.

β-Oxaminhydroxamsäure,



[1]) Nur bei ganz genauer Befolgung der Vorschrift gelingt die Darstellung der Platinverbindung.

Wie schon im theoretischen Teil gesagt wurde, konnte für die β-Oxaminhydroxamsäure eine gute Darstellungsweise bisher nicht gefunden werden, besonders da zugleich mit ihr häufig eine Reihe anderer, schwer trennbarer Substanzen mitentstehen. Die folgenden Angaben ergeben die relativ besten Resultate, sind jedoch noch nicht als feste Vorschrift anzusehen.

0,2 g β-Hydroxamoxalsäureimidchlorid werden in möglichst wenig Wasser gelöst; diese Lösung wird auf dem Wasserbade am Rückflußkühler eine Stunde lang erhitzt; nach dem Erkalten wird im Schwimmexsikkator über Schwefelsäure sehr stark eingedunstet, das ausgeschiedene Produkt abfiltriert und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Man erhält 0,1 g β-Oxaminhydroxamsäure vom Schmelzpunkt = 137°.

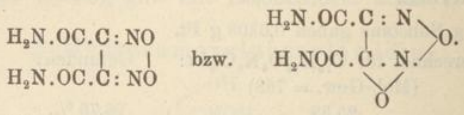
0,0731 g Substanz gaben 0,0637 g CO_2 und 0,0255 g H_2O.
0,0495 g Substanz gaben 12 ccm N bei 21° und 750 mm.

	Berechnet für $C_2H_4O_3N_2$:	Gefunden:
C	23,07	23,77 %
H	3,85	3,91 „
N	26,93	27,22 „ .

Der Körper ist in allen gebräuchlichen Solvenzien unlöslich; in kaltem Wasser ist er schwer, in heißem sehr leicht löslich. Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung eine blutrote Farbe. Beim Erhitzen auf dem Spatel oder im Schmelzpunktsröhrchen zersetzt er sich unter Verpuffung.

Das Kupfersalz der Säure entsteht als grüner, flockiger Niederschlag in gleicher Weise wie beim Imidchlorid.

Dinitrosoperoxyd des Succinamids,



0,2 g β-Hydroxamoxalsäureimidchlorid werden in heißem Wasser gelöst und die Lösung an der Luft stehen gelassen. Nach zwei Tagen fallen Kristalle aus vom Schmelzpunkt 209°, der nach mehrmaligem Umkristallisieren bis auf 211° steigt. (Weitere Reinigung war wegen zu geringer Menge ausgeschlossen.) Schmelzpunkt des Dinitrosoperoxyds des Succinamids in der Literatur angegeben zu 216°.

0,0602 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 19° und 760 mm.
0,0345 g Substanz gaben 9,6 ccm N bei 20° und 758 mm.

	Berechnet für $C_4H_4O_4N_4$:	Gefunden:	
N	32,56	31,52	31,76 %.

Der Körper löst sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder ausgefällt.

Phenylnitroäthenylamidoxim,

$$C_6H_5.CH(NO_2).C\begin{cases}NOH\\NH_2\end{cases}.$$

(Mitbearbeitet von **C. Benedek.**)

1 Molekül aci-Phenylnitroacetonitrilnatrium, dargestellt nach der Methode von Wislicenus[1]) aus Benzylcyanid, Äthylnitrat, Natrium und Alkohol, wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von etwas mehr als 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat bei Zimmertemperatur zusammengebracht. Sofort fallen reichlich weiße Kristalle aus, die abfiltriert und auf Ton gepreßt werden. Zur Reinigung werden sie in Äther gelöst, mit Ligroin versetzt und der Äther dann durch Abdunsten im Vakuum entfernt. Es resultieren dabei schöne, weiße Kristalle vom Schmelzpunkt = 125°.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Aceton, schwerer löslich in Äther und unlöslich in Ligroin, Benzol und Toluol. In geschlossenen Gefäßen zersetzt er sich nach wenigen Tagen unter Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte und Schmieren; die wäßrige Lösung reduziert schon in der Kälte alkalisches Quecksilberchlorid. Eisenchlorid gibt eine violette Färbung.

0,1540 g Substanz gaben 0,2745 g CO_2 und 0,0659 g H_2O.
0,2036 g Substanz gaben 39,3 ccm N bei 18° und 740 mm.

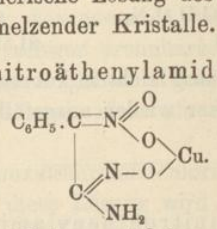
	Berechnet für $C_8H_9O_3N_3$:	Gefunden:
C	49,23	48,62 %
H	4,62	4,76 „
N	21,54	21,67 „.

---

[1]) Wislicenus, Ber. **35**, 1755 (1902).

Das Chlorhydrat entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Amidoxims in Form weißer, bei 153° schmelzender Kristalle.

aci-Phenylnitroäthenylamidoximkupfer,

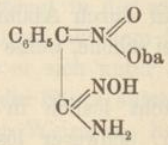


Zu einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 1 g aci-Phenylnitroacetonitrilnatrium wird eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 0,3 g Natriumkarbonat und 0,4 g Hydroxylaminchlorhydrat gegeben. Die so entstandene Lösung von aci-Phenylnitroäthenylamidoximnatrium wird mit Kupfersulfatlösung versetzt, worauf sich das Kupfersalz als hellgrüner, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag abscheidet.

0,2262 g Substanz gaben 0,1038 g CNSCu.

	Berechnet für $C_8H_7O_3N_3Cu$:	Gefunden:
Cu	24,79	24,00 %.

aci-Phenylnitroäthenylamidoximbaryum,

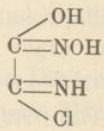


Die wie beim Kupfersalz hergestellte Lösung des Natriumsalzes wird mit Chlorbaryumlösung versetzt. Es fallen sofort weiße Kristalle des Baryumsalzes aus.

0,1182 g Substanz gaben 0,0514 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_6N_6Ba$:	Gefunden:
Ba	26,15	25,60 %.

α-Hydroxamoxalsäureimidchlorid,



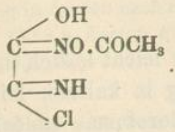
In eine Lösung von 7 g Methazonsäure in etwa 150 ccm Äther wird trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, indem zugleich am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohre auf dem Wasserbade znm Sieden erwärmt wird. Ist die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt, so hört man mit dem Einleiten auf, erwärmt aber noch eine halbe Stunde lang weiter. Dann wird das Ganze bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen. Dabei schlägt die Farbe der Lösung von gelb in hellrot um. Von ein wenig dunkelbrauner Substanz, die sich am Boden des Gefäßes abgesetzt hat, wird abfiltriert und das Filtrat auf dem Dampfbade eingedampft. Es resultiert ein brauner Rückstand, der, auf Ton gepreßt und aus Toluol mehrfach umkristallisiert, zu einer gelblich-weißen, stark zum Niesen reizenden, kleinkristallinen Substanz wird, die bei 173°—174° unter Zersetzung schmilzt.

0,1111 g Substanz gaben 0,0797 g CO_2 und 0,0279 g H_2O.
0,1477 g Substanz gaben 29,5 ccm N bei 26° und 762,5 mm.
0,1113 g Substanz gaben 0,1298 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_3O_2N_2Cl$:	Gefunden:
C	19,59	19,56 %
H	2,45	2,79 „
N	22,87	22,26 „
Cl	28,98	28,87 „.

Der Körper ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther und Aceton leicht, in kaltem Benzol und Toluol kaum und in Petroläther gar nicht löslich; in heißem Benzol und Toluol löst er sich ziemlich leicht. — Die wäßrige und alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid Braunfärbung. Beim Behandeln mit salpetriger Säure und nachherigem Alkalischmachen tritt die rote Farbe der Erythronitrolate nicht auf. Mit Phenyldiazoniumsulfat entsteht kein Hydrazon. Kupferacetatlösung liefert einen grünlich-braunen Niederschlag des Kupfersalzes.

Actyl-α-hydroxamoxalsäureimidchlorid,



0,5 g Imidchlorid werden mit 1 ccm Acetanhydrid etwa 5 Minuten lang auf 50°—60° erhitzt. Zuerst tritt klare Lösung ein, bald aber beginnen sich in der heißen Lösung Kristalle abzuscheiden. Nach dem Erkalten wird die fast feste Masse auf Ton gepreßt und aus Wasser umkristallisiert. — Der Körper beginnt bei etwa 130° zu sintern, sintert langsam immer weiter zusammen und schmilzt schließlich bei 165°.

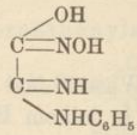
0,1194 g Substanz gaben 0,1289 g CO_2 und 0,0371 g H_2O.
0,1017 g Substanz gaben 0,0879 g AgCl.

	Berechnet für $C_4H_5O_3N_2Cl$:	Gefunden:
C	29,18	29,44 %
H	3,04	3,45 „
Cl	21,50	21,39 „.

Der Körper ist löslich in Äther, wenig löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Benzol und gar nicht in Ligroin. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung nur eine geringe Rotfärbung, die beim Erhitzen zunimmt und offenbar auf hydrolytischer Spaltung beruht.

Das Acetylprodukt reizt ebenfalls zum Niesen.

α-Hydroxamoxalphenylamidin,



1 g α-Hydroxamoxalsäureimidchlorid wird in 15 ccm Wasser gelöst und dazu 3 g Anilin unter kräftigem Schütteln gegeben. Schon nach ganz kurzer Zeit bildet sich ein weißer Niederschlag, der nach einigem Stehen abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmilzt der Körper bei 136°—137°.

0,1033 g Substanz gaben 0,2021 g CO_2 und 0,0501 g H_2O.
0,1224 g Substanz gaben 25,3 ccm N bei 19° und 759 mm.

	Berechnet für $C_8H_9O_2N_3$:	Gefunden:
C	53,63	53,37 %
H	5,03	5,39 „
N	23,46	23,79 „.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Aceton, wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, Benzol, Toluol und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlen-

stoff und Ligroin. — Die wäßrige und die alkoholische Lösung geben mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die in alkoholischer Lösung nach einiger Zeit in Oliv umschlägt. — Beim Erwärmen der Substanz mit Wasser oder verdünntem Alkali tritt Geruch nach Phenylcarbylamin auf. Erwärmen mit Säuren liefert Anilin und Hydroxylamin; letzteres wurde durch die Bildung von Benzhydroxamsäure beim Schütteln mit Benzoylchlorid in essigsaurer Lösung nachgewiesen. — Salpetrige Säure liefert einen gelben, Wolle intensiv anfärbenden Körper, der sich in Alkalien mit schöner, violetter Farbe löst.

Ein Versuch, ein acetyliertes Amidin durch Einwirkung von Anilin auf den Acetylkörper zu erhalten, führte nicht zum Ziele. Durch die alkalische Wirkung des Anilins wurde der Acetylrest abgespalten und es resultierte nichtacetyliertes α-Hydroxamoxalphenylamidin.

α-Methazonsäureanhydrid, $C_4H_4N_4O_4$.

3 g völlig trockene Methazonsäure[1]) werden im Laufe von etwa 20 Minuten in 12 g konzentrierte Schwefelsäure, die sich in einem weiten Reagenzglas befindet, unter Schütteln gegeben, worin sie sich auflösen. Durch Wasserkühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur der Lösung stets zwischen 30° und 40° beträgt. Ist alles eingetragen, so läßt man zur Beendigung der Reaktion noch eine Viertelstunde lang in Wasser von Zimmertemperatur stehen und gießt dann in etwa 30 ccm Eiswasser. Sofort fällt ein gelblich-weißer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Wasser, wobei ein längeres Erhitzen durchaus zu vermeiden ist, in Form schöner, derber Kristalle vom Schmelzpunkt 168° vorliegt.

0,1048 g Substanz gaben 0,1073 g CO_2 und 0,0247 g H_2O.
0,1481 g Substanz gaben 42,3 ccm N bei 22° und 766 mm.

	Berechnet für $C_4H_4O_4N_4$:	Gefunden:
C	27,91	27,93 %
H	2,33	2,62 „
N	32,56	32,61 „

Mol.-Gew.-Bestimmung in Aceton nach der Siedemethode: ($k = 18,32$).
0,2736 g Substanz in 16,68 g Aceton gaben = 0,167°.

	Berechnet für $C_4H_4O_4N_4$:	Gefunden:
M	172	180.

---

[1]) Mehr Methazonsäure auf einmal zu verarbeiten, ist nicht ratsam.

Der Körper ist in Alkohol, Aceton und heißem Wasser leicht, in Äther ziemlich leicht, in kaltem Wasser wenig und in Chloroform und Benzol gar nicht löslich. Auf dem Spatel in die Flamme gebracht, verbrennt er unter schwacher Verpuffung. Beim trocknen Erhitzen im Reagenzglase zersetzt er sich explosionsartig unter Feuererscheinung. In verdünnten Alkalien und Ammoniak ist er leicht löslich, Säuren fällen ihn unverändert wieder aus. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure tritt Abspaltung von Hydroxylamin ein (Nachweis durch die Bildung von Benzhydroxamsäure). Mit fuchsinschwefliger Säure tritt beim Erwärmen der wäßrigen Lösung intensive Violettfärbung ein.

Natriumsalz: Die alkoholische Lösung von einem Molekül α-Methazonsäureanhydrid wird mit zwei Atomen Natrium versetzt. In demselben Maße, wie sich das Natrium auflöst, scheidet sich das Natriumsalz des Methazonsäureanhydrids in Form eines gelben Körpers aus, der abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet wird. In trocknem Zustand explodiert er in der Flamme ziemlich heftig.

0,1375 g Substanz gaben 0,0865 g Na_2SO_4.
0,1176 g Substanz gaben 0,0736 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_4H_2O_4N_4Na_2$:	Gefunden:	
Na	21,29	20,38	20,27 %.

Beim Eintragen des Salzes in wenig verdünnte Salzsäure resultiert wieder α-Methazonsäureanhydrid. Die wäßrige Lösung gibt mit Natriumnitrit, Schwefelsäure und Alkali bei vorsichtigem Arbeiten unter guter Kühlung eine rote Färbung.

Silbersalz: α-Methazonsäureanhydrid wird in Äther gelöst und in die Lösung trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Es fällt ein Ammonsalz in weißen Kristallen, das mit Eisenchlorid zuerst eine braune Färbung gibt, die bald heller wird, indem ein farbloser Körper ausfällt. Die wäßrige Lösung dieses Ammonsalzes gibt mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag des Silbersalzes, das in trocknem Zustande auf der Flamme verpufft.

0,0935 g Substanz gaben 0,0470 g AgCl.

	Berechnet für $C_4H_3O_4N_4Ag$:	Gefunden:
Ag	38,71	37,84 %.

Phenylhydrazon des α-Methazonsäureanhydrids, $C_4H_2O_4N_4.NNHC_6H_5$.

Die wäßrige Lösung des α-Methazonsäureanhydridnatriums wird unter Kühlung mit einer Lösung von Phenyldiazoniumchlorid versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Das ent-

stehende, feste Produkt, ein grünlich-gelber Körper, wird abfiltriert, mit Wasser mehrfach ausgewaschen und auf Ton gepreßt. Es läßt sich nicht kristallisieren, da es sich auch bei nur schwachem Erwärmen in allen Lösungsmitteln zersetzt. In verdünntem Natron ist es löslich mit rötlich-gelber Farbe; mit Säuren fällt es aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit oliv-grüner Farbe; Verdünnen mit Wasser läßt es wieder ausfallen. Wolle wird aus der warmen, wäßrigen Lösung gelb angefärbt. In der Flamme verbrennt es plötzlich, doch ohne Verpuffung.

Analyse des Rohproduktes:

0,0972 g Substanz gaben 23,0 ccm N bei 16° und 749 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_4N_6$:	Gefunden:
N	30,44	27,18 %.

Dibenzoylprodukt aus α-Methazonsäureanhydrid, $C_4H_2O_4N_4.(COC_6H_5)_2$.

1,45 g α-Methazonsäureanhydrid werden nach und nach in 5 g Benzoylchlorid eingetragen, das auf offener Flamme so erhitzt wird, daß eine ziemlich heftige Chlorwasserstoffentwicklung statthat. Hört die Chlorwasserstoffentwicklung trotz stärkeren Erhitzens auf, so läßt man die Flüssigkeit, in der schon etwas feste Substanz enthalten ist, erkalten, preßt den entstehenden, dicken Brei auf Ton und kristallisiert den Rückstand aus Benzol um. Weiße Kriställchen vom Schmelzpunkt 184°—185°.

0,1014 g Substanz gaben 0,2106 g CO_2 und 0,0287 g H_2O.
0,1295 g Substanz gaben 16,7 ccm N bei 19° und 768 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_6N_4$:	Gefunden:
C	56,84	56,63 %
H	3,16	3,15 „
N	14,73	14,98 „.

Der Körper ist sehr wenig löslich in kaltem und ziemlich löslich in heißem Chloroform, Benzol und Toluol; in Wasser, Alkohol und Äther ist er auch in der Hitze unlöslich. Verdünntes Natron löst ihn nicht.

β-Methazonsäureanhydrid, $C_4H_4O_4N_4$.

10 g α-Methazonsäureanhydrid werden mit 30 ccm Wasser 7 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht und filtriert, das

Filtrat wird rasch abgekühlt und der dabei entstehende Niederschlag aus wenig Wasser unter Vermeidung längeren Erwärmens umkristallisiert. Man erhält 1,2 g β-Methazonsäureanhydrid vom Schmelzpunkt 110°—111°, der sich beim nochmaligen Umkristallisieren nicht mehr ändert. Der Körper ist so nicht ganz rein; um ihn völlig zu reinigen, muß man ihn in wenig verdünntem Natron lösen und mit verdünnter Salzsäure ausfällen. Er schmilzt dann bei 121°—122°.

0,1113 g Substanz gaben 0,1131 g CO_2 und 0,0227 g H_2O.
0,0874 g Substanz gaben 0,0898 g CO_2 und 0,0183 g H_2O.
0,1290 g Substanz gaben 35,8 ccm N bei 18° und 765 mm.

	Berechnet für $C_4H_4O_4N_4$:	Gefunden:	
C	27,91	27,72	28,02 %
H	2,33	2,27	2,33 „
N	32,56	32,28	— „.

Der Körper ist nicht sehr löslich in kaltem, sehr leicht aber in heißem Wasser und Alkohol; in Äther löst er sich auch in der Wärme wenig und in Chloroform und Benzol ist er unlöslich. Die wäßrige Lösung gibt mit fuchsinschwefliger Säure in der Kälte eine schwache Violettfärbung, die schon bei schwachem Erwärmen intensiv wird. Mit Eisenchlorid entsteht eine braunrote Färbung.

Gegen wäßrige Natronlauge verhält sich der Körper wie eine einbasische Säure:

0,3471 g Substanz verbrauchten 20,65 ccm 10/n-Natronlauge.
Berechnet für $C_4H_3O_4N_4Na$ = 20,18 ccm.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und Anilin, $C_4H_3N_3O_3:NC_6H_5$.

Eine konzentrierte Lösung von einem Molekül α-Methazonsäureanhydrid und einem Molekül salzsauren Anilins in Wasser wird zum Sieden erhitzt, bis sich die nach einiger Zeit ausfallenden, gelben Flocken nicht mehr vermehren. Die Substanz schießt aus Alkohol in wunderschönen, goldgelben Kristallen vom Schmelzpunkt 122° an. Sie löst sich sehr leicht in Chloroform und Benzol, leicht in Äther, wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol und ist auch in heißem Wasser nur wenig löslich. Wolle wird gelb angefärbt.

0,1006 g Substanz gaben 0,1898 g CO_2 und 0,0311 g H_2O.
0,1716 g Substanz gaben 36,2 ccm N bei 16° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_3N_4$:	Gefunden:
C	51,72	51,47 %
H	3,45	3,44 „
N	24,14	24,47 „.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und o-Toluidin, $C_4H_3O_3N_3:NC_6H_4.CH_3$,

wird in gleicher Weise beim Kochen äquimolekularer Mengen von α-Methazonsäureanhydrid, o-Toluidin und Salzsäure gewonnen. Aus Alkohol schöne, gelbe Kriställchen vom Zersetzungspunkt 178°—179°, die sich in Alkali mit gelber Farbe lösen. Der Körper ist wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht dagegen in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol; Wasser löst ihn auch in der Hitze nur wenig; in Äther ist er fast unlöslich. Wolle wird gelb angefärbt.

0,1009 g Substanz gaben 0,1972 g CO_2 und 0,0368 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_4$:	Gefunden:
C	53,67	53,32 %
H	4,07	4,05 „.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und p-Toluidin, $C_4H_3O_3N_3:NC_6H_4.CH_3$,

wird in gleicher Weise wir die Orthoverbindung als gelber Körper erhalten, der aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln vom Schmelzpunkt 141° anschießt. Er ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. Wasser löst auch in der Wärme nur wenig. In verdünntem Alkali ist er mit gelber Farbe leicht löslich. Wolle wird orange angefärbt.

0,1302 g Substanz gaben 26,3 ccm N bei 21° und 761 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_4$:	Gefunden:
N	22,77	23,03 %.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und Anthranilsäure, $C_4H_3O_3N_3:NC_6H_4.COOH$,

wird ebenso durch Erhitzen von α-Methazonsäureanhydrid und Anthranilsäurechlorhydrat in Form grün-gelber Flocken erhalten, die aus Alkohol in grün-gelben Kriställchen vom Zersetzungspunkt 226° kristallisieren. Die Substanz ist wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. Wasser, Chloroform

und Benzol lösen auch in der Wärme nur wenig. Verdünntes Natron löst mit grün-gelber Farbe.

0,1135 g Substanz gaben 19,6 ccm N bei 17° und 769 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_8O_5N_4$:	Gefunden:
N	20,29	20,30 %.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und p-Phenylendiamin, $C_4H_3O_3N_3{:}NC_6H_4N{:}C_4H_3O_3N_3$,

wird ebenso aus α-Methazonsäureanhydrid und p-Phenylendiaminchlorhydrat erhalten. Dabei scheidet sich zuerst ein gelblicher Körper aus, der dann über Orange in Rot übergeht. Vielleicht entspricht der gelbe Körper der Formel $C_4H_3O_3N_3{:}NC_6H_4NH_2$, der durch weitere Einwirkung von Methazonsäureanhydrid dann den roten von der Form $C_4H_3O_3N_3{:}NC_6H_4N{:}C_4H_3O_3N_3$ bildet.

Aus Nitrobenzol kommt der Körper in ganz kleinen, roten Kristallen heraus. Bei etwa 200° beginnen diese sich dunkel zu färben; bei langsamem Erhitzen sind sie bei 285° noch nicht geschmolzen; bei raschem Erhitzen zersetzen sie sich bei etwa 220° momentan unter Entwicklung eines weißen Rauches. — In Wasser und den gebräuchlichen organischen Solvenzien ist der Körper nur wenig löslich; Äthylbenzoat und Nitrobenzol lösen ihn in der Kälte wenig, beim Erhitzen ziemlich leicht. Verdünntes Alkali löst leicht mit rötlich-gelber Farbe Wolle wird orange angefärbt.

0,0810 g Substanz gaben 0,1298 g CO_2 und 0,0212 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6N_8$:	Gefunden:
C	43,52	43,71 %
H	2,59	2,91 „.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und m-Phenylendiamin, $C_4H_3O_3N_3{:}NC_6H_4N{:}C_4H_3O_3N_3$,

entsteht aus α-Methazonsäureanhydrid und m-Phenylendiaminchlorhydrat als grünlich-gelber Körper, der aus heißem Nitrobenzol als gelber, amorpher Körper ausfällt. Bei 216° zersetzt er sich sehr plötzlich unter Entwicklung eines weißen Rauches. Der Körper ist stark elektrisch. Außer in heißem Nitrobenzol ist die Substanz in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln unlöslich; verdünntes Alkali löst sie mit grüngelber Farbe.

0,0605 g Substanz gaben 0,0968 g CO_2 und 0,0150 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6N_8$:	Gefunden:
C	43,52	43,63 %
H	2,59	2,76 „.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und Wasser, $C_3H_3O_3N_3$.

2 g α-Methazonsäureanhydrid werden mit 10 ccm Wasser 20 Minuten lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; beim Erkalten entsteht ein zu Boden sinkendes Öl, das ausgeäthert wird. Der Äther wird mit Chlorcalcium getrocknet, mit Tierkohle entfärbt und abgedunstet. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, das durch Destillation auch im Vakuum nicht zu reinigen ist, da es sich auch bei schwachem Erwärmen zersetzt.

In alkoholischer Lösung gibt das Öl mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung. Salpetrige Säure und Alkali liefert die rote Farbe der nitrolsauren Salze. — Die ätherische Lösung des Öles gibt beim Einleiten von trocknem Ammoniak ein Ammonsalz, das beim Aufbewahren sich unter Ammoniakentwicklung zersetzt und daher zur Analyse untauglich war. — Mit Eisenchlorid gibt die Lösung des Ammonsalzes in Wasser einen rotbraunen, mit Kupferacetat einen olivgrünen Niederschlag; Silbernitrat und Bleiacetat liefern gelbliche Fällungen.

Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Ammonsalzes mit Phenyldiazoniumchlorid entsteht ein Hydrazon, das beim Umkristallisieren aus Alkohol in orange-gelben Kriställchen erhalten wird, die bei 131° schmelzen.

0,0756 g Substanz gaben 0,1278 g CO_2 und 0,0206 g H_2O.
0,0930 g Substanz gaben 24,9 ccm N bei 22° und 761 mm.

	Berechnet für $C_9H_7O_3N_5$:	Gefunden:
C	46,34	46,12 %
H	3,00	3,03 „
N	30,04	30,39 „.

Aus der Analyse des Hydrazons ergibt sich die Zusammensetzung des Ausgangskörpers als $C_3H_3O_3N_3$. — Dasselbe Hydrazon wird erhalten, wenn man β-Methazonsäureanhydrid in möglichst wenig Ammoniak löst und dazu eine Lösung von Phenyldiazoniumchlorid fügt. Schmelzpunkt = 131°. Mischschmelzpunkt mit dem ersten Hydrazon = 131°.

0,0805 g Substanz gaben 21,2 ccm N bei 18,5° und 758 mm.

	Berechnet für $C_9H_7O_3N_5$:	Gefunden:
N	30,04	30,28 %.

Das Hydrazon ist in verdünntem Alkali leicht löslich mit roter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird es ausgefällt. Wolle wird gelb angefärbt.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf halogenierte Säureamide.

(Mitbearbeitet von **C. Benedek, G. Kirchhoff** und **H. Grünupp.**)

I. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monochloracetamid.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chloracetamid ist schon von Wallach[1]) untersucht worden. Er erhielt dabei eine Flüssigkeit, die er nicht destillieren konnte, und die, wie er sagt, bei Gegenwart von Luftfeuchtigkeit Neigung zum Kristallisieren zeigte. Dieser kristallisierte Körper konnte seinem Chlorgehalt nach nicht analog den von Wallach aus Di- und Trichloracetamid erhaltenen Verbindungen sein. In der Tat liegt nach meinen Untersuchungen in der Flüssigkeit das Monochloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, und in dem kristallisierten Körper das Monochloracetamidphosphorigsäuredichlorid vor.

Monochloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $CH_2Cl.CCl:N.POCl_2$.

In einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen werden äquimolekulare Mengen trockenen Chloracetamids und Phosphorpentachlorids innig gemengt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt langsam Reaktion ein, die durch Erwärmen auf 60° beschleunigt wird. Nach $^1/_2$ Stunde entweicht kein Chlorwasserstoff mehr und es ist eine klare Flüssigkeit entstanden, die in einer Eiskochsalzkältemischung nicht erstarrt und sich beim Destillieren selbst im Vakuum zersetzt. Zur Analyse wurde daher das Rohprodukt verwendet.

---

[1]) Wallach, Ann. Chem. **184**, 30 (1877).

0,3396 g Substanz gaben 0,1356 g CO_2 und 0,0402 g H_2O.
0,3194 g Substanz gaben 0,8040 g AgCl und 0,1494 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_2H_2ONCl_4P$:	Gefunden:
C	10,48	10,88 %
H	0,87	1,32 „
Cl	62,01	62,27 „
P	13,54	13,00 „.

Monochloracetamidphosphorigsäuredichlorid, $CH_2Cl.CO.NH.POCl_2$.

Wird das Monochloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid in einem mit Glaswolle verschlossenen Kolben der Lufteinwirkung ausgesetzt, so bilden sich allmählich unter Entweichen von Chlorwasserstoff neben sehr viel Schmieren wenig Kristalle, die mit dem Spatel aus den Schmieren entfernt, auf Ton abgepreßt und aus Benzol umkristallisiert werden. Die Ausbeute ist sehr gering, offenbar weil das entstandene Produkt durch Luftfeuchtigkeit leicht weiter zersetzt wird.

0,0854 g Substanz gaben 0,1736 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_3O_2NCl_3P$:	Gefunden:
Cl	50,60	50,27 %.

II. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichloracetamid.

Dichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $CHCl_2.CCl:N.POCl_2$,

ist schon von Wallach[1]) hergestellt, beschrieben und analysiert worden. Durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit habe ich daraus das

Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid, $CHCl_2.CO.NH.POCl_2$,

auf folgende Weise dargestellt: 1 Molekül Dichloracetamid und 1 Molekül Phosphorpentachlorid werden in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen innig gemischt und im Schwefelsäurebade auf 50°—60° erwärmt bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung. Die resultierende Flüssigkeit wird warm in Ligroin gegossen (auf 2,5 g Amid etwa 50 ccm

[1]) Wallach, Ann. Chem. **184**, 128 (1877).

Ligroin), von wenig Ungelöstem filtriert und das Filtrat an der Luft eingedunstet. Es resultieren weiße Kristalle, die durch Umkristallisieren aus heißem Benzol gereinigt werden; sie kristallisieren daraus in sehr schönen, farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt 112°—113°. Sie sind in Äther leicht, in Benzol, Chloroform in der Kälte wenig, in der Hitze sehr leicht und in Ligroin auch in der Hitze wenig löslich.

0,2490 g Substanz gaben 0,5800 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_2O_2NCl_4P$:	Gefunden:
Cl	57,95	57,62 %.

Dichloracetamidphosphorigsäurediäthylester, $CHCl_2.CO.NH.PO(OC_2H_5)_2$.

9 g Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid, in absolutem Alkohol gelöst, werden unter Eiskühlung mit einer absolutalkoholischen Lösung von 1,69 g Natrium zusammengegeben und stehen gelassen, bis die Auscheidung von Kochsalz aufgehört hat. Von diesem wird abfiltriert, das Filtrat im Schwimmexsikkator eingedunstet und die entstehende, gelblich-weiße Masse aus Wasser umkristallisiert, aus dem der Körper in prachtvollen, langen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 72°—73° anschließt. Der Körper ist wenig löslich in kaltem Wasser und Petroläther, ziemlich löslich in Benzol und leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, in Äther und in heißem Wasser. Er löst sich leicht in verdünntem Natron und Ammoniak und wird durch Säuren daraus unverändert wieder gefällt. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Platinchloridlösung einen gelben Niederschlag; mit Sodalösung entwickelt der Ester kein Kohlendioxyd.

0,1153 g Substanz gaben 0,1230 g AgCl.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_4NCl_2P$:	Gefunden:
Cl	26,89	26,39 %.

Die Salzbildung des Esters kann dazu benutzt werden, ihn zu titrieren. Eine wäßrige Lösung von 0,1555 g verbrauchte 5,70 ccm 10/n-KOH; berechnet waren 5,89 ccm.

Dichloracetamidphosphorigsäuredianilid, $CHCl_2.CO.NH.PO(NH.C_6H_5)_2$.

Zu 1 Molekül Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid, in Äther gelöst, werden 4 Moleküle Anilin, ebenfalls in Äther

gelöst, gegeben. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und in Wasser aufgenommen wird. Darin löst er sich zum größten Teile auf (Anilinchlorhydrat), zum Teil bleibt er als oben schwimmendes Öl ungelöst. Dies wird in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, mit dem ersten ätherischen Filtrat vereinigt und eingedunstet. Es hinterbleibt eine gelblich-weiße Masse, die aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 219°—220° anschießt. — Der Körper ist leicht löslich in Aceton und heißem Methyl- und Äthylalkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin.

Derselbe Körper entsteht, wenn man zu einer Ligroinlösung von 1 Molekül Dichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid eine ätherische Lösung von 6 Molekülen Anilin fügt, den entstehenden Niederschlag abfiltriert, mit Wasser behandelt und das darin Unlösliche nach dem Trocknen auf Ton aus Alkohol umkristallisiert.

0,1070 g Substanz gaben 0,1814 g CO_2 und 0,0423 g H_2O.
0,1175 g Substanz gaben 0,0959 g AgCl.
0,1873 g Substanz gaben 0,1495 g AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_3Cl_2P$:	Gefunden:		
C	46,92	46,23	—	%
H	3,91	4,39	—	„
Cl	19,90	20,18	19,75	„.

Dichloracetamidphosphorigsäure-bis-phenylhydrazid,
$CHCl_2.CO.NH.PO(NH.NH.C_6H_5)_2$.

Zu einer ätherischen Lösung von 1 Molekül Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid werden nach und nach 4 Moleküle Phenylhydrazin, ebenfalls in Äther gelöst, gegeben. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser digeriert (auf 1,2 g des Dichlorids etwa 100 ccm Wasser), das Ungelöste abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Beim Umkristallisieren aus Alkohol resultieren weiße Kriställchen, die bei 190° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in heißem Methyl- und Äthylalkohol, wenig in kaltem Alkohol sowie in Äther und ist unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin.

0,1432 g Substanz gaben (CO_2-Apparat zerbrach) 0,0547 g H_2O.
0,1169 g Substanz gaben 0,0860 g AgCl und 0,0321 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_2N_3Cl_2P$:	Gefunden:
H	4,13	4,24 %
Cl	18,30	18,20 „
P	7,99	7,63 „.

III. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichloracetamid.

Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid,

$$CCl_3.CCl{:}N.POCl_2,$$

hat ebenfalls Wallach[1]) beschrieben und analysiert. Durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit entsteht daraus

Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid,

$$CCl_3.CO.NH.POCl_2,$$

anf folgende Weise:

Äquimolekulare Mengen von Trichloracetamid und Phosphorpentachlorid werden nach innigem Mischen in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen im Schwefelsäurebade zunächst auf 70°—80°, später auf 90°—95° erhitzt bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung. Es entsteht eine fast klare Lösung, die heiß in Ligroin (auf 3,2 g Amid etwa 50 ccm) gegossen wird. Von wenig Ungelöstem wird filtriert und das Filtrat an der Luft eingedunstet. Es resultieren weiße Kriställchen, die aus heißem Ligroin in schönen, glänzenden, weißen Nadeln herauskommen. Schmelzpunkt 146°—148°. — Der Körper löst sich leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Chloroform und Benzol, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin in der Kälte schwer, sehr leicht in der Hitze.

0,2365 g Substanz gaben 0,6064 g AgCl.

	Berechnet für $C_2HO_2NCl_5P$:	Gefunden:
Cl	63,51	63,24 %.

Alle Versuche, aus Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid mit Wasser die zugehörige Säure zu erhalten, mißlangen. Ob man Luftfeuchtigkeit darauf einwirken ließ, oder ob man es in viel Wasser eintrug, stets resultierten neben Phosphorsäure weiße Kristalle, die nach Löslichkeit, Schmelzpunkt (Gef. 140°—141°) und Analyse Trichloacetamid waren.

[1]) Wallach, Ann. Chem. **184**, 23 (1877).

	Berechnet für $CCl_3.CO.NH_2$:	Gefunden:	
Cl	65,55	65,43	65,34 %.

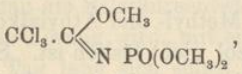
Trichloracetamidphosphorigsäuredimethylester, $CCl_3.CO.NH.PO(OCH_3)_2$.

Trichloraretamidphosphorigsäuredichlorid wird in überschüssigem Methylalkohol unter Wasserkühlung gelöst. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen wird der Alkohol im Schwimmexsikkator abgedunstet und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 105°—107°.

0,0621 g Substanz gaben 0,0995 g AgCl.

	Berechnet für $C_4H_7O_4NCl_3P$:	Gefunden:
Cl	39,38	39,64 %.

Derselbe Körper wurde auch gewonnen bei dem Versuche, aus Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid und Methylalkohol den Trichloracetimidomethylätherphosphorigsäuredimethylester,



zu erhalten. Von den verschiedenen, in dieser Absicht angestellten Versuchen möge nur einer folgen:

1,6 g Trichloracetamid wurden mit 2,08 g Phosphorpentachlorid wie oben angegeben zu Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid verarbeitet und dazu wurden unter guter Kühlung mit Kältemischung ganz langsam, so daß jede stürmische Salzsäureentwicklung hintangehalten wurde, 7 ccm absoluter Methylalkohol gegeben. Die entstandene Lösung wurde, durch ein Chlorcalciumrohr von der Luftfeuchtigkeit abgeschlossen, bis zum nächsten Morgen sich selbst überlassen. Sie roch nach Trichloracetimidomethyläther. Der Alkohol wurde dann im Schwimmexsikkator abgedunstet und der fast weiße Rückstand von etwas schmieriger Feuchtigkeit durch Abpressen auf Ton im Exsikkator befreit. Man erhielt so 1,3 g eines weißen Körpers, der beim Umkristallisieren aus Wasser oder, um eine hydrolytische Zersetzung durch Wasser zu vermeiden, aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff in Kristallen vom Schmelzpunkt 106°—107° herauskam. (Mischschmelzpunkt mit dem aus Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid erhaltenen Körper = 105°—107°.)

0,1359 g Substanz gaben 0,0879 g CO_2 und 0,0360 g H_2O.
0,1954 g Substanz gaben 8,9 ccm N bei 22° und 757,5 mm.
0,1543 g Substanz gaben 0,2448 g AgCl und 0,0630 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_4H_7O_4NCl_3P$:	Gefunden:
C	17,74	17,64 %
H	2,58	2,94 „
N	5,17	5,11 „
Cl	39,38	39,25 „
P	11,47	11,35 „.

Der Körper ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Chloroform, ziemlich löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, wenig löslich in Wasser und unlöslich in Petroläther. In verdünnten Alkalien, Ammoniak und Barytwasser löst er sich leicht auf und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Durch Auflösen von 1 g Ester in einer Lösung von 0,2 g Kalihydrat in 5 g Wasser, Filtrieren und Eindunsten der Lösung im Schwimmexsikkator hinterbleibt das Kaliumsalz des Esters als kristalliner Rückstand, der in Wasser, Essigester, Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Äther, Chloroform und Benzol nicht löslich ist. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine weiße, mit Platinchlorid eine gelbe Fällung.

Da sich das Kaliumsalz nicht umkristallisieren ließ, wurde es zur Entfernung etwa anhaftenden unveränderten Esters mehrfach mit Äther gewaschen und dann analysiert.

0,1405 g Substanz gaben 0,1983 g AgCl.

	Berechnet für $C_4H_6O_4NCl_3PK$:	Gefunden:
Cl	34,52	34,93 %.

Das Salz ist hygroskopisch und schmilzt nach vorherigem Sintern bei etwa 135°.

Trichloracetamidphosphorigsäurediäthylester, $CCl_3.CO.NH.PO(OC_2H_5)_2$.

Zu einer absolut-alkoholischen Lösung von 1,3 g Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid wird langsam unter Wasserkühlung eine alkoholische Lösung von 0,23 g Natrium gegeben. Wenn kein Kochsalz mehr ausfällt, wird filtriert und das Filtrat im Schwimmexsikkator eingedunstet. Die zurückbleibende, sirupöse Masse wird, nachdem sie in einer Kältemischung fest geworden ist, rasch auf Ton abgepreßt und aus Ligroin um-

kristallisiert. Es bilden sich dabei zentrische, drusenförmige Kristallaggregate vom Schmelzpunkt 47°—48°.

0,1375 g Substanz gaben 0,1176 g CO_2 und 0,0491 g H_2O.
0,1262 g Substanz gaben 0,1834 g AgCl und 0,0457 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_4NCl_3P$:	Gefunden:
C	24,10	23,33 %
H	3,68	3,97 „
Cl	35,69	35,95 „
P	10,39	10,07 „.

Derselbe Körper entsteht auch bei dem Versuch zur Darstellung des Trichloracetimidoäthylätherphosphorigsäurediäthylesters,

$$CCl_3.C\begin{cases} OC_2H_5 \\ N.PO(OC_2H_5)_2 \end{cases}.$$

Zu Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, hergestellt aus 1,6 g Trichloracetamid und 2,1 g Phosphorpentachlorid, werden 6 ccm absoluten Alkohols gegeben, indem so weit gekühlt wird, daß die Salzsäureentwicklung eine gemäßigte ist. Die entstehende Lösung wird, mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen, einen Tag lang sich selbst überlassen, von etwas ausgeschiedener, fester Substanz filtriert und im Schwimmexsikkator eingedunstet. Der Rückstand wird nach dem Abkühlen mit einer Kältemischung auf Ton gepreßt und durch Kristallisieren aus Ligroin gereinigt. Schmelzpunkt = 49°.

0,1429 g Substanz gaben 0,2082 g AgCl.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_4NCl_3P$:	Gefunden:
Cl	35,69	36,04 %.

Der Körper ist in fast allen organischen Solvenzien, wie Alkohol Äther, Chloroform, Benzol leicht löslich. In kaltem Ligroin ist er etwas schwieriger, in heißem dagegen sehr leicht löslich.

Trichloracetamidphosphorigsäuredianilid, $CCl_3.CO.NH.PO(NHC_6H_5)_2$.

1 Molekül in Ligroin gelöstes Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid wird mit 6 Molekülen Anilin, gelöst in etwa der dreifachen Menge Äther, versetzt. Nach 4 Stunden wird der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert, mit Wasser digeriert, das Ungelöste abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Sehr

schöne, weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 194°—195°. Der Körper ist löslich in Äther und Chloroform, wenig in kaltem, leicht in heißem Benzol und kaum löslich in Ligroin.

0,0607 g Substanz gaben 0,0659 g AgCl und 0,0162 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N_5Cl_3P$:	Gefunden:
Cl	27,14	26,86 %
P	7,89	7,42 „.

Trichloracetamidphosphorigsäure bisphenylhydrazid, $CCl_3.CO.NH.PO(NH.NH.C_6H_5)_2$.

2,54 g Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid, in Äther gelöst, werden mit einer ätherischen Lösung von 3,9 g Phenylhydrazin zusammengebracht. Nach halbstündigem Stehen wird der enstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 ccm Wasser kalt verrieben, das Ungelöste abfiltriert, mehrfach mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt der Körper nach vorherigem Sintern bei 237°—238° unter Zersetzung.

0,1978 g Substanz gaben 0,1993 g AgCl und 0,0519 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}O_2N_5Cl_3P$:	Gefunden:
Cl	25,22	24,93 %
P	7,34	7,30 „.

IV. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monobromacetamid.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bromacetamid verläuft analog der auf gechlorte Amide. Das entstehende Produkt war aber so zersetzlich, daß es auch unter den verschiedensten Bedingungen nicht gelang, daraus mit Luftfeuchtigkeit das Amidderivat, oder mit Alkohol den Ester, oder mit Anilin das Anilid zu erhalten. Es entstanden stets Schmieren oder unter völliger Zersetzung anorganische, phosphorhaltige Produkte. Da auch das erste Einwirkungsprodukt, eine Flüssigkeit, nicht gereinigt werden konnte, so beruht der Schluß, es liege das gewünschte Bromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, und keine Mischung von z. B. Bromacetonitril und Phosphoroxychlorid vor, lediglich auf Analogiegründen.

Monobromacetimidchlorid phosphorigsäure dichlorid, $CH_2Br.CCl:NPOCl_2$.

Zur Darstellung wurde folgender Apparat benutzt: Ein mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenes Reagenzgläschen besaß

an seinem oberen Teile einen Tubus, durch den ein mit einem Stückchen Schlauch befestigter Glasstab ging, der im stande war, innerhalb des Reagenzglases mehrere Kügelchen, wie sie zur Analyse von Flüssigkeiten verwendet werden, festzuhalten. In diesen Apparat wurden äquimolekulare Mengen von Bromacetamid und Phosphorpentachlorid nach innigem Mischen durch Erwärmen zur Reaktion gebracht. Bei etwa 30° beginnt die Reaktion, die bei 40°—50° zu Ende geführt wird. Zuerst färbt sich die Masse intensiv gelb, dann entsteht eine gelbbraune Flüssigkeit, die sich auch im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillieren läßt und in einer Kältemischung nicht erstarrt. Das ganze Gefäß wird nun evakuiert; durch Herausziehen des Glasstabes fallen die vorher tarierten Kügelchen herunter und füllen sich beim Wiedereintreten der Luft mit Substanz, worauf sie schnell zugeschmolzen werden.

0,3057 g Substanz gaben 0,1077 g CO_2 und 0,0280 g H_2O.
0,3160 g Substanz gaben 0,2238 g AgBr.

	Berechnet für $C_2H_2ONCl_3BrP$:	Gefunden:
C	8,77	9,59 %
H	0,73	1,02 „
Br	29,25	30,13 „.

Die Analysenresultate der rohen Substanz bedeuten natürlich nur Näherungswerte.

V. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tribromacetamid.

Tribromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $CBr_3.CCl:N.POCl_2$.

Äquimolekulare Mengen Tribromacetamid und Phosphorpentachlorid werden in dem oben beschriebenen Apparate bei 90°—110° zur Reaktion gebracht bis zum Verschwinden der Salzsäureentwicklung. Die Kügelchen werden durch Evakuieren mit der entstandenen Flüssigkeit gefüllt, die nach längerer Zeit kristallinisch erstarrt.

0,2935 g Substanz gaben 0,2996 g AgCl und 0,3798 g AgBr.
0,4074 g Substanz gaben 0,1074 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_2ONCl_3Br_3P$:	Gefunden:
Cl	24,68	25,25 %
Br	55,62	55,05 „
P	7,18	7,33 „.

Tribromacetamidphosphorigsäuredichlorid, $CBr_3.CO.NH.POCl_2$.

Wird Tribromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid in einer Schale der Luft ausgesetzt, so geht es unter Chlorwasserstoffentwicklung in Tribromacetamidphosphorigsäuredichlorid über, das durch Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Benzol gereinigt wird. Schmelzpunkt 105°—106°. Die Substanz zersetzt sich an der Luft sehr leicht weiter.

0,1018 g Substanz gaben 0,0232 g CO_2 und 0,0040 g H_2O.
0,1070 g Substanz gaben 3,6 ccm N bei 26° und 761 mm.
0,1490 g Substanz gaben 0,1048 g AgCl und 0,2068 g AgBr.

	Berechnet für $C_2HO_2NCl_2Br_3P$:	Gefunden:
C	5,81	6,22 %
H	0,24	0,44 „
N	3,39	3,74 „
Cl	17,19	17,38 „
Br	58,11	59,06 „.

Dibromäthoxyacetamidphosphorigsäurediäthylester, $CBr_2(OC_2H_5).CO.NH.PO(OC_2H_5)_2$.

7,15 g Tribromacetamidphosphorigsäuredichlorid werden unter Wasserkühlung in absolutem Alkohol gelöst, und dazu wird eine absolut-alkoholische Lösung von 0,8 g Natrium gefügt. Wenn sich kein Niederschlag mehr ausscheidet, wird abfiltriert, im Schwimmexsikkator das Filtrat verdunstet, der Rückstand auf Ton gepreßt und viermal aus Wasser umkristallisiert, woraus es in prachtvollen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 91° anschießt. In der Kälte ist der Körper in fast allen Lösungsmitteln, außer Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich; in der Wärme löst er sich leicht in Wasser und Benzol.

0,0782 g Substanz gaben 0,0674 g CO_2 und 0,0282 g H_2O.
0,1274 g Substanz gaben 4,2 ccm N bei 22° und 757 mm.
0,0804 g Substanz gaben 0,0772 g AgBr und 0,0244 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_8H_{16}O_5NBr_2P$:	Gefunden:
C	24,18	23,51 %
H	4,03	4,01 „
N	3,53	3,72 „
Br	40,30	40,85 „
P	7,81	8,43 „.

Dibrommethoxyacetamidphosphorigsäuredimethylester, $CBr_2(OCH_3).CO.NH.PO(OCH_3)_2$.

8,26 g Tribromacetamidphosphorigsäuredichlorid werden unter Eiskühlung in sehr wenig absolutem Methylalkohol gelöst. Dazu wird unter Kühlung mit einer Kältemischung tropfenweise eine absolut-methylalkoholische Lösung von 0,92 g Natrium gegeben. Wenn sich der entstehende Niederschlag (NaBr + NaCl) nicht mehr vermehrt, wird filtriert und das Filtrat im Schwimmexsikkator eingedunstet. Man erhält in einer braunen, schmierigen Masse, welche die Augen stark zu Tränen reizt und nach Tribromacetonitril riecht, 4,5 g weißer Kristalle, die auf Ton getrocknet werden. Ihr Schmelzpunkt wird erst nach viermaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser konstant zu 92°—93° gefunden.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser und Toluol, leicht in heißem und unlöslich in Ligroin und Benzol.

0,0812 g Substanz gaben 0,0504 g CO_2 und 0,0220 g H_2O.
0,1224 g Substanz gaben 4,4 ccm N bei 21° und 755 mm.
0,0742 g Substanz gaben 0.0794 g AgBr.
0,1020 g Substanz gaben 0,0324 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_5H_{10}O_5NBr_2P$:	Gefunden:
C	16,90	16,92 %
H	2,82	3,91 „
N	3,94	4,06 „
Br	45,07	45,53 „
P	8,37	8,83 „

VI. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chlorbromacetamid.

Bei einem Versuch, Phosphorpentachlorid auf Jodacetamid einwirken zu lassen, trat völlige Zersetzung unter Jodabscheidung und starker Erwärmung ein.

Chlorbromacetimidchlorid phosphorigsäuredichlorid, $CHClBr.CCl:N.POCl_2$,

entsteht bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen Chlorbromacetamid und Phosphorpentachlorid im Schwefelsäurebade bei etwa 90°. Es stellt eine gelbe Flüssigkeit vor, die durch Abkühlung in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen ist. Bei der Unzulänglichkeit von Rohproduktsanalysen

beschränkte ich mich darauf, die bei der Reaktion abgegebene Menge Chlorwasserstoff zu wägen, die annähernd 2 Moleküle betrug, und bestimmte die Zusammensetzung des Körpers durch die Analyse eines seiner Derivate.

Die Überführung in Chlorbromacetamidphosphorigsäuredichlorid durch Luftfeuchtigkeit begegnete insofern Schwierigkeiten, als sich das entstandene Produkt, das übrigens auch sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit war, nach dem Abpressen auf Ton durch Umkristallisieren nicht reinigen ließ. Es wurde daher auf eine Reinigung verzichtet und das Rohprodukt direkt in den

Chlorbromacetamidphosphorigsäurediäthylester, $CHClBr.CO.NH.PO(OC_2H_5)_2$,

übergeführt. Dazu wurde das durch Stehenlassen des Imidchloridderivates an der Luft erhaltene rohe Amidderivat in absolutem Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von 2 Atomgewichten Natrium versetzt, nach 5-stündigem Stehen vom Chlornatrium filtriert, das Filtrat im Schwimmexsikkator eingedunstet, der ölige Rückstand nach dem Abkühlen mit einer Kältemischung, wobei er fest wurde, auf Ton gestrichen und aus Wasser umkristallisiert. Er schoß daraus in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 67°—68° an. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser und fast unlöslich in Ligroin.

0,1516 g Substanz gaben 0,1314 g CO_2 und 0,0512 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_4NClBrP$:	Gefunden:
C	23,33	23,63 %
H	3,89	3,75 „.

VII. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlorbromacetamid.

Dichlorbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $CCl_2Br.CCl:N.POCl_2$.

Äquimolekulare Mengen Dichlorbromacetamid und Phosphorpentachlorid werden in dem beim Bromacetamid beschriebenen Apparate bei 80°—100° Badtemperatur zur Reaktion gebracht. Wie dort werden die Kügelchen mit der noch

warmen Reaktionsflüssigkeit gefüllt, die beim Abkühlen kristallinisch erstarrt. Schmelzpunkt etwa 68°.

0,4746 g Substanz gaben 0,9509 g AgCl und 0,2583 g AgBr.

	Berechnet für C_2ONCl_5BrP:	Gefunden:
Cl	51,83	49,57 %
Br	23,36	23,16 „.

Dichlorbromacetamidphosphorigsäuredichlorid,

$$CCl_2Br.CO.NH.POCl_2,$$

entsteht bei der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auf Dichlorbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid. Man preßt es auf Ton und kristallisiert es aus Ligroin um, woraus es in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 147° anschießt. Es ist sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer löslich in kaltem und ziemlich löslich in heißem Ligroin.

0,1505 g Substanz gaben 0,0402 g CO_2 und 0,0066 g H_2O.
0,4166 g Substanz gaben 0,7463 g AgCl und 0,2321 g AgBr.
0,3218 g Substanz gaben 0,1128 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_2HO_2NCl_4BrP$:	Gefunden:
C	7,51	7,28 %
H	0,31	0,31 „
Cl	43,83	44,32 „
Br	24,69	23,65 „
P	9,57	9,74 „.

Dichlorbromacetamidphosphorigsäuredimethylester,

$$CCl_2Br.CO.NH.PO(OCH_3)_2,$$

erhält man durch Lösen von Dichlorbromacetamidphosphorigsäuredichlorid in absolutem, überschüssigem Methylalkohol. Nach etwa 12-stündigem Stehen im Dunkeln (im Licht tritt Zersetzung unter Gelbfärbung ein) wird im Schwimmexsikkator eingedunstet, der Rückstand mit einer Kältemischung gekühlt, auf Ton gestrichen und aus Wasser umkristallisiert. Kristalle vom Schmelzpunkt 107°.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, schwer löslich in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

0,1725 g Substanz gaben 0,0954 g CO_2 und 0,0372 g H_2O.
0,2240 g Substanz gaben 0,0778 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_4H_7O_4NCl_2BrP$:	Gefunden:
C	15,24	15,10 %
H	2,22	2,40 „
P	9,84	9,66 „.

Dichlorbromacetamidphosphorigsäurediäthylester, $CCl_2Br.CO.NH.PO(OC_2H_5)_2$,

erhält man in gleicher Weise mit Äthylalkohol. Kristalle aus Wasser vom Schmelzpunkt 76°—77°. Der Körper ist in Äther, Benzol, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol sehr leicht löslich, weniger in Ligroin und noch weniger in kaltem, sehr leicht dagegen in heißem Wasser. In verdünnten Alkalien löst er sich sehr leicht; Säuren fällen ihn unverändert wieder aus.

0,1120 g Substanz gaben 0,0854 g CO_2 und 0,0346 g H_2O.
0,1321 g Substanz gaben 0,0455 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_4NCl_2BrP$:	Gefunden:
C	20,99	20,80 %
H	3,21	3,43 „
P	9,04	9,58 „.

VIII. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlornitroacetamid.[1])

Dichlornitroacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $CCl_2(NO_2).CCl:N.POCl_2$.

Äquimolekulare Mengen Dichlornitroacetamid und Phosphorpentachlorid werden, vor Luftfeuchtigkeit völlig geschützt, bei etwa 60° Badtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung wird rasch in Ligroin vom Siedep. 60°—80° aufgenommen (auf 1,8 g Amid etwa 50 ccm), von wenig Ungelöstem rasch in eine Schale filtriert und die Lösung im Schwimmexsikkator eingedunstet. Es hinterbleiben weiße Kristalle, die leicht in Äther, Ligroin und Alkohol, schwer in kaltem und leicht in heißem Benzol löslich sind. Bei 55°—60° beginnen sie zu schmelzen.

0,2325 g Substanz gaben 0,0672 g CO_2 und 0,0020 g H_2O.
0,1868 g Substanz gaben 0,4282 g AgCl.

---

[1]) Steinkopf, Ber. 41, 3590 (1908).

	Berechnet für $C_2O_3N_2Cl_5P$:	Gefunden:
C	7,78	7,88 %
H	—	0,09 „
Cl	57,53	57,70 „.

Dichlornitroacetamidphosphorigsäuredichlorid, $CCl_2(NO_2).CO.NH.POCl_2$,

entsteht, wenn man die Ligroinlösung von Dichlornitroacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid an der Luft verdunsten läßt. Durch Umkristallisieren aus Benzol wird es in Kristallen vom Schmelzpunkt 165° (unter Zersetzung) erhalten.

0,1955 g Substanz gaben 0,0601 g CO_2 und 0,0082 g H_2O.
0,1355 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 18,5° und 769 mm.
0,1358 g Substanz gaben 0,2668 g AgCl und 0,0510 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_2HO_4N_2Cl_4P$:	Gefunden:
C	8,28	8,39 %
H	0,35	0,47 „
N	9,66	9,59 „
Cl	48,97	48,97 „
P	10,69	10,45 „.

Der Körper löst sich sehr leicht in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, wenig in Chloroform, kaum in Schwefelkohlenstoff und Benzol und ist unlöslich in Ligroin.

Dichlornitroacetamidphosphorigsäurediäthylester, $CCl_2(NO_2).CO.NH.PO(OC_2H_5)_2$,

wird analog den anderen Estern aus z. B. 1,45 g Dichlornitroacetamidphosphorigsäuredichlorid und 0,23 g Natrium in absolutalkoholischer Lösung hergestellt. Das beim Verdunsten im Schwimmexsikkator entstehende zähe Öl wird durch eine Eiskochsalzkältemischung zum Erstarren gebracht, auf Ton gepreßt und aus Ligroin umkristallisiert. Man erhält es in sehr schönen, dünnen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt = 56°.

0,1358 g Substanz gaben 0,1137 g CO_2 und 0,0455 g H_2O.
0,0965 g Substanz gaben 0,0895 g AgCl und 0,0340 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_6N_2Cl_2P$:	Gefunden:
C	23,30	23,83 %
H	3,56	3,72 „
Cl	22,98	22,95 „
P	10,03	9,80 „.

IX. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dibromnitroacetamid.

Dibromnitroacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $CBr_2(NO_2).CCl:N.POCl_2$,

wird ganz analog dem Chlorkörper aus äquimolekularen Mengen Dibromnitroacetamid und Phosphorpentachlorid bei 65°—70° Badtemperatur gewonnen. Weiße Kristalle, die bei etwa 65° zu schmelzen beginnen.

0,1418 g Substanz gaben 0,1389 g AgBr und 0,1501 g AgCl.

	Berechnet für $C_2O_3N_2Cl_3Br_2P$:	Gefunden:
Br	40,25	41,70 %
Cl	26,80	26,19 „.

Dibromnitroacetamidphosphorigsäuredichlorid, $CBr_2(NO_2).CO.NH.POCl_2$,

wird durch Verdunsten der Ligroinlösung des Dibromnitroacetimidchloridphosphorigsäuredichlorids an der Luft gewonnen. Weiße Kristalle, die bei etwa 150° zu sintern beginnen und bei 187°—188° unter Zersetzung schmelzen.

0,2512 g Substanz gaben 0,0571 g CO_2 und 0,0062 g H_2O.
0,2468 g Substanz gaben 15,1 ccm N bei 16,5° und 749 mm.
0,3683 g Substanz gaben 25,0 ccm N bei 21,5° und 756 mm.
0,2073 g Substanz gaben 0,2064 g AgBr.
0,2041 g Substanz gaben 0,0578 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_2HO_4N_2Cl_2Br_2P$:	Gefunden:	
C	6,33	6,20	— %
H	0,27	0,27	— „
N	7,39	7,02	7,66 „
Br	42,21	42,37	— „
P	8,18	7,88	— „.

X. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylbromacetamid.

Phenylbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $C_6H_5.CHBr.CCl:N.POCl_2$.

Die Konstitution dieses Körpers konnte wie beim Bromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid außer aus der Analyse des Rohproduktes nur aus der Analogie mit den übrigen Körpern erschlossen werden, da es auch hier wegen der Zersetzlichkeit der Derivate nicht möglich war, diese zu fassen.

Bei dem Versuch, durch Luftfeuchtigkeit daraus das entsprechende Amidderivat zu gewinnen, trat lediglich Bildung von Schmieren ein; bei Einwirkung von Methylalkohol zwecks Gewinnung des Esters resultierten anorganische Zersetzungsprodukte.

Äquimolekulare Mengen von Phenylbromacetamid und Phosphorpentachlorid treten schon in der Kälte langsam in Reaktion; durch Erwärmen des Bades auf etwa 70° wird diese beschleunigt. Die Reaktion ist beendet, wenn kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Es hinterbleibt eine klare Flüssigkeit, die in einer Kältemischung nicht erstarrt, in Ligroin unlöslich ist und sich bei der Destillation, auch im luftverdünnten Raume, zersetzt.

0,1184 g Substanz gaben 0,1196 g CO_2 und 0,0222 g H_2O.

0,1258 g Substanz gaben 0,1499 g AgCl, 0,0663 g AgBr und 0,0384 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_8H_6ONCl_3BrP$:	Gefunden:
C	27,48	27,55 %
H	1,72	2,08 „
Cl	30,48	29,48 „
Br	22,90	22,43 „
P	8,87	8,49 „.

XI. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenylchloracetamid.

Über Diphenylchloracetamid.

Über das Diphenylchloracetamid findet sich in der Literatur nur eine kurze Angabe Bickels[1]), daß es aus dem in Äther gelösten Chlorid und gasförmigem Ammoniak entsteht, bei 115° schmilzt und beim Kochen mit Wasser in Benzilsäureamid übergeht. Eine Analyse ist nicht angegeben. Das durch Einleiten von Ammoniak aus dem Chlorid erhaltene Amid habe ich von dem mitgebildeten Chlorammonium durch Behandeln mit kaltem Wasser, in dem es kaum löslich ist, getrennt. Durch Kristallisieren aus Toluol wurde es gereinigt. Es löst sich leicht in Chloroform, weniger in Alkohol, Äther und Benzol und ist unlöslich in Ligroin. Den Schmelzpunkt fand ich zu 111°—113°.

[1]) Bickel, Ber. 22, 1539 (1889).

0,1509 g Substanz gaben 0,3811 g CO_2 und 0,0684 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}ONCl$:	Gefunden:
C	68,42	68,89 %
H	4,89	5,04 „.

Diphenylchloracetamidphosphorigsäuredichlorid, $(C_6H_5)_2CCl.CO.NH.POCl_2$.

Äquimolekulare Mengen von Diphenylchloracetamid und Phosphorpentachlorid wurden zuerst bei 60°—70°, zum Schluß bei 70°—80° wie bei den früheren Versuchen zur Reaktion gebracht. Es entstand eine klare, gelbe Lösung, die in einer Kältemischung zähflüssig wurde, ohne zu erstarren (Diphenylchloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $C_6H_5)_2CCl.CCl:N.POCl_2$). Diese wurde in Ligroin gelöst, (auf 2,45 g Amid etwa 200 ccm), und durch die in einem Erlenmeyer-Kolben befindliche Lösung ein kräftiger Strom feuchter Luft (sie passierte eine mit Wasser gefüllte Waschflasche) geleitet. Dieser Kunstgriff mußte angewandt werden, da beim Verdunsten der Ligroinlösung an der Luft dem gewünschten Produkte stets eine ziemliche Menge einer nicht entfernbaren Verunreinigung beigemengt war, wahrscheinlich Diphenylglykolsäureamidphosphorigsäuredichlorid. Beim Durchleiten der Luft wurde diese Verunreinigung zwar nicht ganz beseitigt, aber ihre Menge doch wesentlich herabgesetzt. Nach etwa $1^1/_2$ stündigem Durchleiten vermehrte sich der gebildete, weiße Niederschlag, der bei ruhigem Stehen der Lösung in wunderschönen, salmiakähnlichen Kristallen ausfällt, nicht mehr. Er wurde zweimal aus einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Ligroin umkristallisiert. Schmelzp. 122°—123°.

0,1661 g Substanz gaben 0,2829 g CO_2 und 0,0489 g H_2O.
0,1492 g Substanz gaben 0,1719 g AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2NCl_3P$:	Gefunden:
C	46,34	46,44 %
H	3,04	3,27 „
Cl	29,39	28,49 „.

Diphenylchloracetamidphosphorigsäuredimethylester, $(C_6H_5)_2CCl.CO.NH.PO(OCH_3)_2$.

Zu Diphenylchloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, hergestellt aus 2,45 g Diphenylchloracetamid und 2,1 g Phos-

phorpentachlorid, werden langsam unter Kühlung mit Eiswasser 5 ccm absoluter Methylalkohol gegeben. Nach $^1/_2$-stündigem Stehen wird der Alkohol im Schwimmexsikkator abgedunstet, der Rückstand mit absolutem Äther verrieben, der entstehende, feste Körper auf Ton gepreßt und durch Lösen in kaltem Chloroform, Filtrieren und Ausfällen mit Ligroin gereinigt. Weiße Kriställchen vom Schmelzp. 104°—106°.

0,1298 g Substanz gaben 0,2571 g CO_2 und 0,0598 g H_2O.
0,1443 g Substanz gaben 0,0586 g AgCl und 0,0446 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}O_4NClP$:	Gefunden:
C	54,31	54,00 %
H	4,81	5,09 „
Cl	10,04	10,05 „
P	8,77	8,59 „.

Danach ist der Körper nicht der erwartete Diphenylchloracetimidomethylätherphosphorigsäuredimethylester,

$$(C_6H_5)_2.CCl.C\begin{cases}OCH_3\\N.PO(OCH_3)_2\end{cases},$$

sondern Diphenylchloracetamid-phosphorigsäuredimethylester Der Körper ist sehr leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin. In den übrigen organischen Solvenzien ist er leicht löslich. In verdünnten Alkalien löst er sich leicht; Säuren fällen ihn wieder aus.

XII. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Dichlorpropionamid.

α-Dichlorpropionsäureimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $CH_3.CCl_2.CCl{:}N.POCl_2$.

Äquimolekulare Mengen α-Dichlorpropionamid und Phosphorpentachlorid werden bei Feuchtigkeitsabschluß bei 85°—95° zur Reaktion gebracht. Nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung ist eine gelbe Flüssigkeit entstanden, die beim Erkalten zu schönen, weißen Kristallen erstarrt. Sie wurden in Petroläther gelöst, vom Ungelösten filtriert und das Filtrat im Schwimmexsikkator eingedunstet. Dabei resultieren weiße Nadeln, die bei etwa 80° schmelzen. Sie sind leicht löslich

in Äther, Benzol und Chloroform; an der Luft sind sie relativ beständig.

0,1065 g Substanz gaben 0,2736 g AgCl.

	Berechnet für $C_3H_3ONCl_5P$:	Gefunden:
Cl	63,96	63,54 %

α-Dichlorpropionamidphosphorigsäuredichlorid,

$$CH_3.CCl_2.CO.NH.POCl_2,$$

wird gewonnen durch Lösen von α-Dichlorpropionsäureimidchloridphosphorigsäuredichlorid in Ligroin und Verdunsten der filtrierten Lösung an der Luft. Der entstehende Körper wird auf Ton gepreßt und aus Benzol umkristallisiert. Schneeweiße Nädelchen, die nach vorangehendem Sintern bei 127°—128° schmelzen.

0,1219 g Substanz gaben 0,0608 g CO_2 und 0,0196 g H_2O.
0,1197 g Substanz gaben 0,2645 g AgCl.

	Berechnet für $C_3H_4O_2NCl_5P$:	Gefunden:
C	13,90	13,60 %
H	1,55	1,79 „
N	54,83	54,67 „.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester und Aceton, leicht löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, weniger löslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und kaltem Benzol, kaum löslich in Wasser. —

Außer diesen halogenierten Säureamiden wurden auch einige nitrierte Amide, wie Nitroacetamid und Nitromalonamid, der Einwirkung von Phosphorpentachlorid unterworfen. Reaktion trat auch hier ein, aber die entstehenden, phosphorhaltigen Produkte waren so labil, daß eine Reinigung bisher nicht möglich war. Aus den Analysen der Rohprodukte aber können bestimmte Schlüsse in keiner Weise gezogen werden.
