

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

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

Steinkopf, Wilhelm

1910

Experimenteller Teil

[urn:nbn:de:bsz:31-270696](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-270696)

Experimenteller Teil.

Halogenierte Amidoxime.

I. Chlorierte Amidoxime.

(Mitbearbeitet von L. Bohrmann.)

Monochloräthethylamidoxim, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{NOH}$.

7,5 g Chloracetonitril werden mit einer Lösung von 6,9 g Hydroxylaminchlorhydrat und 5,3 g Natriumcarbonat 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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_2\text{Cl}$:		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 0,4287 g AgCl.

	Berechnet für $C_2H_5ON_2ClHCl$:	Gefunden:
Cl	48,97	48,03 %.

Dichloräthenylamidoxim, $CHCl_2 \cdot C(NH_2)(NOH)$.

Ein Molekül Dichloracetonitril wird mit einer Lösung von einem halben Molekül Natriumcarbonat 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 Dichloräthénylamidoxims 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 $C_2H_4ON_2Cl_2 \cdot HCl$:	Gefunden:
Cl	59,33	58,97 %.

Die Acetylverbindung, $CHCl_2.C(:NOH).NH.COCH_3$, entsteht durch Lösen des Dichloräthénylamidoxims 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 %.

Oximidoäthénylamidoxim, $CH(:NOH).C(:NOH).NH_2$,

wird erhalten, wenn man Dichloräthénylamidoxim 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 turbinirt. 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.

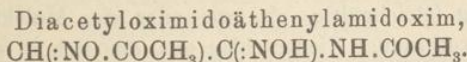
0,1174 g Substanz gaben 0,0957 g CO_2 und 0,0541 g H_2O .

0,1006 g Substanz gaben 35,2 ccm N bei 25° und 756 mm.

	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$:	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.



Oximidoäthénylamidoxim 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 $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$:	Gefunden:
N	22,46	22,35 %

Derselbe Körper kann indirekt aus dem von Söderbaum¹⁾ 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 Monoacetyloximidoäthylenamidoxim von der Formel $\text{CH}(\text{NO} \cdot \text{COCH}_3) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{NH}_2$ 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 Diacetyloximidoäthylenamidoxim auch durch die Analyse festgestellt wurde.

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

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$:		Gefunden:
N	22,46	22,42 %.

Nickelverbindung aus Oximidoäthylenamidoxim.

Beim Zusammenbringen einer konzentrierten, wäßrigen Oximidoäthylenamidoximlösung 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 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Ni}$:		Gefunden:
N	31,97	31,29 %
Ni	22,38	22,54 „.

Trichloräthylenamidoxim, $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{NH}_2$.

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.

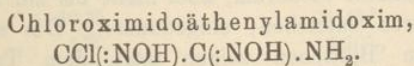
Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Äther und Chloroform; er ist wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in kaltem Ligroin. Beim Umkristallisieren aus Benzol oder Ligroin erhält man ihn in prachtvoll glänzenden, weißen Kristallblättern, die 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 $C_7H_5ON_2Cl_3$:		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.



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 $C_2H_4O_2N_2Cl$:	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.)

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

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 Bromacetonitril¹⁾ langsam bei 0°—8° zugefügt. Die Lösung wird im Schwimmsikkator 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 Schwimmsikkator wiederum, aber nicht bis zur Trockene, da sonst Schmier 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, $\text{CHBr}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{NH}_2$.

Eine Lösung von einem Molekül freiem Hydroxylamin in absolutem Methylalkohol, hergestellt wie beim Monobromäthenylamidoxim, wird tropfenweise zu einer methylalkoholischen Lösung von einem Molekül Dibromacetonitril¹⁾ 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 Nadelchen vom Schmelzpt. 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 $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{Br}_2$:	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 Chlorwasserstoff 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, $\text{CBr}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{NH}_2$.

Zu einem Molekül einer absolut-methylalkoholischen Lösung von Tribromacetonitril wird eine methylalkoholische Lösung von einem Molekül freiem 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 Tribromäthylenamidoxim 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.

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

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 $C_4H_7ON_2J$:	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, $CCl_3 \cdot C(:NH)(OCH_3)$.

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, $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot (\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$.

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 erstarrt und 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 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_3$:		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, $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$, 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 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{HCl}$:		Gefunden:
Cl	51,82	51,65 %

Nitroacetonitril.

Darstellung der Methazonsäure.

(Mitarbeitet von G. Kirchhoff.)

Zu einer auf 45° — 50° erwärmten Lösung von 20 g Ätznatron in 40 ccm Wasser läßt man 20 g Nitromethan¹⁾ 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 Kristallnadelchen. 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, $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$.

(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,

5*

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 CO₂ und 0,0694 g H₂O.

0,1213 g Substanz gaben 42 ccm N bei 15° und 766 mm.

	Berechnet für C ₂ H ₅ O ₂ N 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 Silberosalzes. — 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 CO₂ und 0,0395 g H₂O.

0,1748 g Substanz gaben 49,7 ccm N bei 21° und 760 mm.

	Berechnet für C ₂ H ₅ O ₂ N ₃ :	Gefunden:
C	27,91	27,83 %
H	2,33	2,64 „
N	32,56	32,38 „

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

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 $\frac{1}{2}$ 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.

Cyannitroformaldehydphenylhydrazon¹⁾,
 $\text{CN.C}(\text{NO}_2):\text{NNHC}_6\text{H}_5$.

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 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$:	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 orange-gelben Nadelchen 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 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4$:	Gefunden:
N	26,72
	26,14 %.

Der Körper hat demnach die Formel $\text{NH}_2\text{CO.C}(\text{NO}_2):\text{N.NHC}_6\text{H}_5$ und ist anzusprechen als Nitroglyoxylsäureamidphenylhydrazon.

Nitroäthenylamidoxim, $\text{CH}_2(\text{NO}_2).\text{C}(\text{NH}_2)(\text{NOH})$.

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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$:	Gefunden:
N	35,29
	35,12 %.

Dichlornitroacetonitril, $\text{CCl}_2(\text{NO}_2).\text{CN}$.

In eine konzentrierte, wäßrige Lösung von Ammoniumacetonitril 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 $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Cl	45,81
	45,51 %.

Dibromnitroacetonitril, $\text{CBr}_2(\text{NO}_2).\text{CN}$.

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.

Cyanmethylnitrosäure, $CN.C(:NOH).NO_2$.

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 $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter Kühlung stehen gelassen hat, wird mehrfach ausgeäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet und im Schwimmsikkator eingedunstet. Es bildet sich ein zähes Öl, das nach längerem Stehen zu schönen Kristalldrüsen 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 trockenem 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 trockenem Äther gelöst. Diese Lösung wird unter guter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung im Laufe von etwa 15 Minuten mit trockenem 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 $C_2H_4O_2N_2$:	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 Ammonium-acinitroessigester 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; Mercuronitrat 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 CO₂ und 0,0540 g H₂O.
0,1123 g Substanz gaben 22,2 ccm N bei 15,5° und 761 mm.

	Berechnet für C ₈ H ₉ O ₂ N 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. Schmeltpunkt = 77°—78°.

0,0966 g Substanz gaben 0,1988 g CO₂ und 0,0522 g H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₁₁ O ₂ N 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 CO₂ und 0,0937 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₃ O ₂ N 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.

Nitroessigsäures Kali, $CH(:NOOK).COOK$.

I. Aus Fulminursäure.

5 g fulminursäures Ammonium werden mit 45 ccm Kalilauge 1:1 am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ 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 Kohlendioxidentwicklung 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 $\text{CH}_3\text{O}_2\text{N}$:	Gefunden:
N	22,95	23,27 %.

II. Aus Nitroacetonitril.

5 g Ammoniumacinitroacetonitril werden mit 45 ccm Kali 1:1 $\frac{1}{2}$ 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 nitroessigsäure Kalium wie bei I gereinigt. Rohausbeute 5,8 g.

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

	Berechnet für $\text{C}_2\text{HO}_4\text{NK}_2$:	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 $\text{CH}_3\text{O}_2\text{N}$:	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 $\text{C}_2\text{HO}_4\text{NK}_2$:	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 nitroessigsäurem Kalium 1,4 g.

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

	Berechnet für $\text{C}_2\text{HO}_4\text{NK}_2$:	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 nitroessigsäures 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, $NO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Nitroessigsäures Kalium wird in möglichst fein verteiltem Zustand in trockenem 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 Filtrerrückstand 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 cem 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 cem 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 nitroessigsäures 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 $\text{CH}_3\text{O}_2\text{N}$:	Gefunden:
N	22,95	22,59 %.

Nitroessigsäures 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 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$:	Gefunden:
C	48,49	48,11 %
H	5,05	5,03 „.

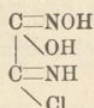
Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Benzol, sehr wenig in Äther.

Nitroessigsäures 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 $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$:	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.

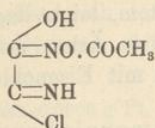
0,1885 g Substanz gaben 0,1332 g CO₂ und 0,0475 g H₂O.
 0,1389 g Substanz gaben 0,0970 g CO₂ und 0,0338 g H₂O.
 0,2270 g Substanz gaben 45,4 ccm N bei 21° und 756 mm.
 0,1161 g Substanz gaben 0,1342 g AgCl.

	Berechnet für C ₂ H ₃ O ₂ N ₂ Cl:	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-hydroxamoxalsäureimidechlorid,



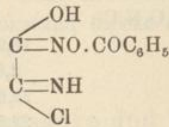
0,5 g Imidechlorid werden in etwa 5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und schnell bis zum beginnenden Sieden erhitzt; es scheidet sich beim Erkalten ein weißer Körper aus, der abfiltriert, mit wenig Essigsäureanhydrid gewaschen, auf Ton getrocknet und mehrfach aus Toluol umkristallisiert wird. Schmelzpunkt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

0,1266 g Substanz gaben 0,1344 g CO₂ und 0,0359 g H₂O.
 0,1205 g Substanz gaben 18 ccm N bei 21° und 758 mm.

	Berechnet für $C_9H_7O_3N_2Cl$:	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,



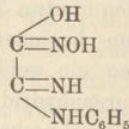
0,5 g Imidchlorid werden mit 5 ccm Benzoylchlorid schnell bis zum beginnenden Sieden erhitzt; beim Erkalten fällt ein rein weißer Körper aus, der nach dem Trocknen auf Ton und Umkristallisieren aus Wasser bei 169° schmilzt. Bei längerem Erwärmen des Reaktionsgemisches wird die Ausbeute wesentlich herabgesetzt.

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-

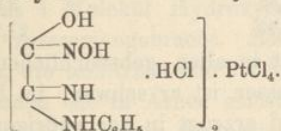
wärmt werden, da sonst Zersetzung unter Entwicklung von Carbylamin eintritt. Schmelzpt. = 185°. Ausbeute an reinem Produkt = 34% der Theorie.

0,0591 g Substanz gaben 0,1164 g CO₂ und 0,0285 g H₂O.
 0,0262 g Substanz gaben 5,4 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für C ₈ H ₆ O ₂ N ₂ :		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 und 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.

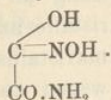


0,2 g Imidchlorid und 0,42 g Platinchlorid werden mit 1,8 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,100¹⁾ versetzt. Es wird einige Minuten lang erhitzt, bis die Lösung ganz klar geworden ist. Beim Erkalten scheiden sich dann schöne, gelbe Kristalle aus, die nach dem Abfiltrieren mit sehr wenig Wasser gewaschen werden.

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

Berechnet für C ₁₆ H ₂₀ O ₄ N ₄ Cl ₅ Pt:		Gefunden:
(Mol.-Gew. = 768)		
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°.

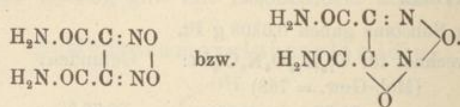
0,0731 g Substanz gaben 0,0637 g CO₂ und 0,0255 g H₂O.
0,0495 g Substanz gaben 12 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für C ₂ H ₄ O ₃ N 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,



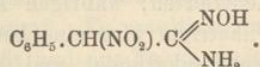
0,2 g β -Hydroxamoxalsäureimidchlorid werden in heißem Wasser gelöst und die Lösung an der Luft stehen gelassen. Nach zwei Tagen fallen Kristalle aus vom Schmelzpunkt 209°, der nach mehrmaligem Umkristallisieren bis auf 211° steigt. (Weitere Reinigung war wegen zu geringer Menge ausgeschlossen.) Schmelzpunkt 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 ₄ H ₄ O ₄ N ₄ :		Gefunden:	
N	32,56	31,52	31,76 %.

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

Phenylnitroäthenylamidoxim,



(Mitbearbeitet von C. Benedek.)

1 Molekül aci-Phenylnitroacetonitrilnatrium, dargestellt nach der Methode von Wislicenus¹⁾ 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 Schmierens; die wäßrige Lösung reduziert schon in der Kälte alkalisches Quecksilberchlorid. Eisenchlorid gibt eine violette Färbung.

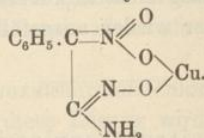
0,1540 g Substanz gaben 0,2745 g CO₂ und 0,0659 g H₂O.
 0,2036 g Substanz gaben 39,3 ccm N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für C ₈ H ₉ O ₃ N 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-Phenylnitroäthethylamidoximkupfer,

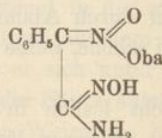


Zu einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 1 g aci-Phenylnitroacetonitrilnatrium wird eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 0,3 g Natriumkarbonat und 0,4 g Hydroxylaminchlorhydrat gegeben. Die so entstandene Lösung von aci-Phenylnitroäthethylamidoximnatrium wird mit Kupfersulfatlösung versetzt, worauf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

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

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3\text{Cu}$:	Gefunden:
Cu	24,79	24,00 %.

aci-Phenylnitroäthethylamidoximbaryum,

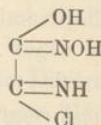


Die wie beim Kupfersalz hergestellte Lösung des Natriumsalzes wird mit Chlorbaryumlösung versetzt. Es fallen sofort weiße Kristalle des Baryumsalzes aus.

0,1182 g Substanz gaben 0,0514 g BaSO₄.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3\text{Ba}$:	Gefunden:
Ba	26,15	25,60 %.

α-Hydroxamoxalsäureimidchlorid,



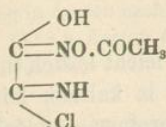
In eine Lösung von 7 g Methazonsäure in etwa 150 ccm Äther wird trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, indem zugleich am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohre auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt wird. Ist die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt, so hört man mit dem Einleiten auf, erwärmt 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, feinkristallinen Substanz wird, die bei 173°—174° unter Zersetzung schmilzt.

0,1111 g Substanz gaben 0,0797 g CO₂ und 0,0279 g H₂O.
 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 ₂ H ₃ O ₂ N ₂ Cl:	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 Alkalisieren tritt die rote Farbe der Erythronitrolate nicht auf. Mit Phenyl diazoniumsulfat entsteht kein Hydrazon. Kupferacetatlösung liefert einen grünlich-braunen Niederschlag des Kupfersalzes.

Acetyl- 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°.

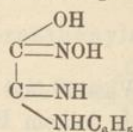
0,1194 g Substanz gaben 0,1289 g CO₂ und 0,0371 g H₂O.
0,1017 g Substanz gaben 0,0879 g AgCl.

Berechnet für C ₈ H ₅ O ₃ N ₂ Cl:		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 CO₂ und 0,0501 g H₂O.
0,1224 g Substanz gaben 25,3 ccm N bei 19° und 759 mm.

Berechnet für C ₉ H ₉ O ₂ N ₂ :		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 Methazonsäure¹⁾ 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 CO₂ und 0,0247 g H₂O.

0,1481 g Substanz gaben 42,3 ccm N bei 22° und 766 mm.

Berechnet für C ₄ H ₄ O ₄ N 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 ₄ H ₄ O ₄ N 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 Reagenzglas 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 fuchsinschwefeliger 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 trockenem 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 $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{Na}_2$:		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 trockenem Zustande auf der Flamme verpufft.

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

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{Ag}$:		Gefunden:
Ag	38,71	37,84 %.

Phenylhydrazon des α -Methazonsäureanhydrids,
 $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{NNHC}_6\text{H}_5$.

Die wäßrige Lösung des α -Methazonsäureanhydridnatriums wird unter Kühlung mit einer Lösung von Phenyl diazoniumchlorid 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,
 $C_4H_2O_4N_4 \cdot (COC_6H_5)_2$.

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 $C_{18}H_{12}O_8N_4$:	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 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4$:		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 $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4\text{Na} = 20,18$ ccm.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und Anilin,
 $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3:\text{NC}_6\text{H}_5$.

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,
 $C_4H_3O_3N_3 \cdot NC_6H_4 \cdot CH_3$,

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,
 $C_4H_3O_3N_3 \cdot NC_6H_4 \cdot CH_3$,

wird in gleicher Weise wie 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, $C_4H_3O_3N_3 \cdot NC_6H_4 \cdot COOH$,

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 $C_{11}H_3O_3N_4$:	Gefunden:
N	20,29	20,30 %.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und p-Phenyldiamin, $C_4H_3O_3N_3:NC_6H_4N:C_4H_3O_3N_3$,

wird ebenso aus α -Methazonsäureanhydrid und p-Phenyldiaminchlorhydrat 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-Phenyldiamin, $C_4H_3O_3N_3:NC_6H_4N:C_4H_3O_3N_3$,

entsteht aus α -Methazonsäureanhydrid und m-Phenyldiaminchlorhydrat 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 grün-gelber Farbe.

0,0605 g Substanz gaben 0,0968 g CO₂ und 0,0150 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₃ N ₃ :	Gefunden:
C	43,52	43,63 %
H	2,59	2,76 „

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und Wasser,
C₃H₃O₃N₃.

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 trockenem 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 Phenyl diazoniumchlorid entsteht ein Hydrazon, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol in orange-gelben Kriställchen erhalten wird, die bei 131° schmelzen.

0,0756 g Substanz gaben 0,1278 g CO₂ und 0,0206 g H₂O.
0,0930 g Substanz gaben 24,9 ccm N bei 22° und 761 mm.

	Berechnet für C ₉ H ₇ O ₃ N 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 C₃H₃O₃N₃. — Dasselbe Hydrazon wird erhalten, wenn man β -Methazonsäureanhydrid in möglichst wenig Ammoniak löst und dazu eine Lösung von Phenyl diazoniumchlorid 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 $C_6H_7O_3N_3$:	Gefunden:
N	30,28 %.
30,04	

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.

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

I. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monochloracetamid.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chloracetamid ist schon von Wallach¹⁾ 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.

Monochloracetimidchlorid phosphorigsäuredichlorid,
 $CH_2Cl.CCl:N.POCl_2$.

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 $\frac{1}{2}$ 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 CO₂ und 0,0402 g H₂O.
 0,3194 g Substanz gaben 0,8040 g AgCl und 0,1494 g Mg₂P₂O₇.

	Berechnet für C ₂ H ₂ ONCl ₄ P:	Gefunden:
C	10,48	10,88 %
H	0,87	1,32 „
Cl	62,01	62,27 „
P	13,54	13,00 „

Monochloracetamidphosphorigsäuredichlorid,
 CH₂Cl.CO.NH.POCl₂.

Wird das Monochloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid in einem mit Glaswolle verschlossenen Kolben der Luft-einwirkung 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 ₂ H ₃ O ₂ NCl ₃ P:	Gefunden:
Cl	50,60	50,27 %

II. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf
 Dichloracetamid.

Dichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid,
 CHCl₂.CCl:N.POCl₂,

ist schon von Wallach¹⁾ hergestellt, beschrieben und analysiert worden. Durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit habe ich daraus das

Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid,
 CHCl₂.CO.NH.POCl₂,

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,
 $CHCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot PO(OC_2H_5)_2$.

9 g Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid, in absolutem Alkohol gelöst, werden unter Eiskühlung mit einer absolut-alkoholischen Lösung von 1,69 g Natrium zusammengegeben und stehen gelassen, bis die Auscheidung von Kochsalz aufgehört hat. Von diesem wird abfiltriert, das Filtrat im Schwimmsikkator 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,
 $CHCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot PO(NH \cdot C_6H_5)_2$.

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 CO₂ und 0,0423 g H₂O.

0,1175 g Substanz gaben 0,0959 g AgCl.

0,1873 g Substanz gaben 0,1495 g AgCl.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₂ N ₃ Cl ₂ P:	Gefunden:	
C	46,92	46,28	— %
H	3,91	4,39	— „
Cl	19,90	20,18	19,75 „

Dichloracetamidphosphorigsäure-bis-phenylhydrazid,
CHCl2.CO.NH.PO(NH.NH.C6H5)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 (CO₂-Apparat zerbrach) 0,0547 g H₂O.
0,1169 g Substanz gaben 0,0860 g AgCl und 0,0321 g Mg₂P₂O₇.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₆ O ₄ N ₃ Cl ₂ P:	Gefunden:
H	4,13	4,24 %
Cl	18,30	18,20 „
P	7,99	7,63 „

III. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichloracetamid.

Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid,
CCl₃.CCl:N.POCl₂,

hat ebenfalls Wallach¹⁾ beschrieben und analysiert. Durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit entsteht daraus

Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid,
CCl₃.CO.NH.POCl₂,

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 ₃ HO ₂ NCl ₃ P:	Gefunden:
Cl	63,51	63,24 %

Alle Versuche, aus Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid mit Wasser die zugehörige Säure zu erhalten, mißlingen. 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 Trichloracetamid waren.

¹⁾ Wallach, Ann. Chem. 184, 23 (1877).

Berechnet für $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$:		Gefunden:	
Cl	65,55	65,48	65,34 %.

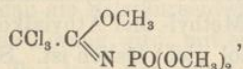
Trichloracetamidphosphorigsäuredimethylester,
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{OCH}_3)_2$.

Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid wird in überschüssigem Methylalkohol unter Wasserkühlung gelöst. Nach $\frac{1}{2}$ 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 $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{NCl}_3\text{P}$:		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 CO₂ und 0,0360 g H₂O.
 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 Mg₂P₂O₇.

Berechnet für C ₄ H ₇ O ₄ NCl ₃ P:		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 ₄ H ₆ O ₄ NCl ₃ PK:		Gefunden:
Cl	34,52	34,93 %

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

Trichloracetamidphosphorigsäurediäthylester,
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

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-

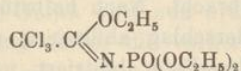
kristallisiert. Es bilden sich dabei zentrische, drusenförmige Kristallaggregate vom Schmelzpunkt 47°—48°.

0,1375 g Substanz gaben 0,1176 g CO₂ und 0,0491 g H₂O.

0,1262 g Substanz gaben 0,1834 g AgCl und 0,0457 g Mg₃P₂O₇.

Berechnet für C ₈ H ₁₁ O ₄ NCl ₃ P:		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,



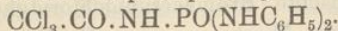
Zu Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, hergestellt aus 1,6 g Trichloracetamid und 2,1 g Phosphorpentachlorid, werden 6 ccm absoluten Alkohols gegeben, indem so weit gekühlt wird, daß die Salzsäureentwicklung eine gemäßigte ist. Die entstehende Lösung wird, mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen, einen Tag lang sich selbst überlassen, von etwas ausgeschiedener, fester Substanz filtriert und im Schwimmsikkator 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 ₈ H ₁₁ O ₄ NCl ₃ P:		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,



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 Nadelchen 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 $C_{14}H_{13}O_2N_3Cl_3P$:		Gefunden:
Cl	27,14	26,86 %
P	7,89	7,42 „

Trichloracetamid phosphorigsäure bisphenylhydrazid,
 $CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot PO(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$.

2,54 g Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid, in Äther gelöst, werden mit einer ätherischen Lösung von 3,9 g Phenylhydrazin zusammengebracht. Nach halbstündigem Stehen wird der entstandene 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 $C_{14}H_{13}O_2N_3Cl_3P$:		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 Schmierer 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,
 $CH_2Br \cdot CCl : NPOCl_2$.

Zur Darstellung wurde folgender Apparat benutzt: Ein mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenes Reagenzglaschen 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 CO₂ und 0,0280 g H₂O.

0,3160 g Substanz gaben 0,2238 g AgBr.

Berechnet für C ₂ H ₂ ONCl ₃ BrP:		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, CBr₃.CCl₂N.POCl₂.

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 Mg₂P₂O₇.

Berechnet für C ₂ ONCl ₃ Br ₃ P:		Gefunden:
Cl	24,68	25,25 %
Br	55,62	55,05 „
P	7,18	7,33 „

Tribromacetamidphosphorigsäuredichlorid,
 $\text{CBr}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{POCl}_2$.

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 $\text{C}_2\text{HO}_2\text{NCl}_2\text{Br}_3\text{P}$:	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,
 $\text{CBr}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

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 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NBr}_2\text{P}$:	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, $\text{CBr}_2(\text{OCH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$.

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 ($\text{NaBr} + \text{NaCl}$) nicht mehr vermehrt, wird filtriert und das Filtrat im Schwimmsikkator eingedunstet. Man erhält in einer braunen, schmierigen Masse, welche die Augen stark zu Tränen reizt und nach Tribromacetnitril riecht, 4,5 g weißer Kristalle, die auf Ton getrocknet werden. Ihr Schmelzpunkt wird erst nach viermaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser konstant zu $92^\circ\text{—}93^\circ$ 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 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NBr}_2\text{P}$:	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, $\text{CHClBr}\cdot\text{CCl}\cdot\text{N}\cdot\text{POCl}_2$,

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,
 $\text{CHClBr.CO.NH.PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,

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 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NClBrP}$:	Gefunden:
C	23,33	23,63 %
H	3,89	3,75 „

VII. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf
 Dichlorbromacetamid.

Dichlorbromacetimidchloridphosphorigsäure-
 dichlorid, $\text{CCl}_2\text{Br.CCl:N.POCl}_2$.

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_4BrP :	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 „

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

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⁾

Dichlornitroacetimidchloridphosphorigsäure-
 dichlorid, $CCl_2(NO_2).CCl:N.POCl_2$.

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 $18,5^\circ$ 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 absolut-alkoholischer 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, $\text{CBr}_2(\text{NO}_2).\text{CCl}:\text{N}.\text{POCl}_2$,

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 $\text{C}_2\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_3\text{Br}_2\text{P}$:		Gefunden:
Br	40,25	41,70 %
Cl	26,80	26,19 „

Dibromnitroacetamidphosphorigsäuredichlorid, $\text{CBr}_2(\text{NO}_2).\text{CO}.\text{NH}.\text{POCl}_2$,

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 $16,5^\circ$ und 749 mm.

0,3683 g Substanz gaben 25,0 ccm N bei $21,5^\circ$ und 756 mm.

0,2073 g Substanz gaben 0,2064 g AgBr.

0,2041 g Substanz gaben 0,0578 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Berechnet für $\text{C}_2\text{HO}_4\text{N}_2\text{Cl}_3\text{Br}_2\text{P}$:		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, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CHBr}.\text{CCl}:\text{N}.\text{POCl}_2$.

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 Schmierem 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 CO₂ und 0,0222 g H₂O.

0,1258 g Substanz gaben 0,1499 g AgCl, 0,0663 g AgBr und 0,0384 g Mg₃P₂O₇.

	Berechnet für C ₈ H ₆ ONCl ₅ BrP:	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 Bickels¹⁾, 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 CO₂ und 0,0684 g H₂O.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ ONCl:		Gefunden:
C	68,42	68,89 %
H	4,89	5,04 „.

Diphenylchloracetamidphosphorigsäuredichlorid,
(C₆H₅)₂CCl.CO.NH.POCl₂.

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, C₆H₅)₂CCl.CCl:N.POCl₂). 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 beigemischt war, wahrscheinlich Diphenylglykolsäureamidphosphorigsäuredichlorid. Beim Durchleiten der Luft wurde diese Verunreinigung zwar nicht ganz beseitigt, aber ihre Menge doch wesentlich herabgesetzt. Nach etwa 1½ 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 CO₂ und 0,0489 g H₂O.

0,1492 g Substanz gaben 0,1719 g AgCl.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₂ NCl ₃ P:		Gefunden:
C	46,34	46,44 %
H	3,04	3,27 „
Cl	29,39	28,49 „.

Diphenylchloracetamidphosphorigsäuredimethylester, (C₆H₅)₂CCl.CO.NH.PO(OCH₃)₂.

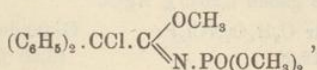
Zu Diphenylchloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, hergestellt aus 2,45 g Diphenylchloracetamid und 2,1 g Phos-

phorpentachlorid, werden langsam unter Kühlung mit Eiswasser 5 ccm absoluter Methylalkohol gegeben. Nach $\frac{1}{2}$ -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 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NCIP}$:		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,



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, $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$.

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 Nadelchen, 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.