

**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**

[Theoretischer Teil]

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

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

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

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

<sup>1)</sup> Kekulé, Ann. Chem. 101, 206 (1857); 105, 281 (1858).

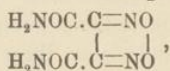
<sup>2)</sup> Steiner, Ber. 16, 1484, 2420 (1883).

<sup>3)</sup> Divers, Journ. of the Chem. Soc. 45, 15 (1884).

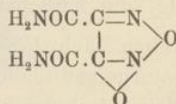
später durch die Untersuchungen von Scholl<sup>1)</sup>, Nef<sup>2)</sup> und L. Wöhler<sup>3)</sup> widerlegt worden ist.

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

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



nachgewiesen, eine Formel, die nach den Untersuchungen Wielands<sup>6)</sup> in die entsprechende Furoxanformel



abzuändern ist.

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

<sup>1)</sup> Scholl, Ber. 23, 3505 (1890); 24, 573 (1891); 32, 3492 (1899); 34, 1441 (1901).

<sup>2)</sup> Nef, Ann. Chem. 280, 275 (1894).

<sup>3)</sup> L. Wöhler, Ber. 38, 1351 (1905).

<sup>4)</sup> Steiner, Ber. 9, 781 (1876).

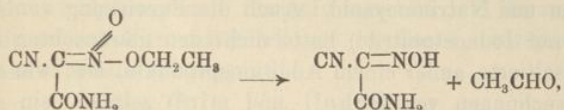
<sup>5)</sup> Ulpiani u. Bernhardini, Gaz. chim. ital. 35, II, 1 (1905).

<sup>6)</sup> Wieland, Ann. Chem. 367, 81 (1909).

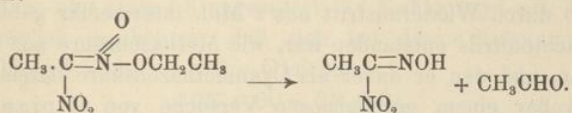
<sup>7)</sup> Steiner, a. a. O.

<sup>8)</sup> Nef, Ann. Chem. 280, 331 (1894).

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



wie er sie analog beim Dinitroäthanester<sup>2)</sup> hatte nachweisen können:



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

<sup>1)</sup> Seidel, Ber. 25, 2756 (1892).

<sup>2)</sup> Nef, Ann. Chem. 280, 286 (1894).

<sup>3)</sup> Conrad u. Schulze, Ber. 42, 735 (1909).

<sup>4)</sup> Müller, Ann. chim. (7) 1, 504.

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

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

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

<sup>1)</sup> Scholl, Ber. 29, 2415 (1896).

<sup>2)</sup> Scholl u. Steinkopf, Ber 39, 4393 (1906); s. a. Steinkopf, „Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils“, Dissert., Karlsruhe 1906, S. 22.

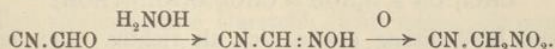
<sup>3)</sup> Ulpiani u. Ferretti, Gaz. chim. ital. 32, I, 205 (1902).

<sup>4)</sup> Steinkopf, Dissertation, Karlsruhe 1906, S. 16.

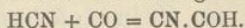
<sup>5)</sup> Steinkopf u. Bohrmann, Ber. 40, 1633 (1907).

dioxydabspaltung Nitroacetonitril liefern sollte, ließ sich auf keine Weise bewerkstelligen.<sup>1)</sup>

In Gemeinschaft mit L. Bohrmann<sup>2)</sup> habe ich dann den Gedanken verfolgt, aus dem noch unbekanntem Cyanformaldehyd und Hydroxylamin Oximidoacetonitril darzustellen und dieses zu Nitroacetonitril zu oxydieren, entsprechend folgenden Formulierungen:



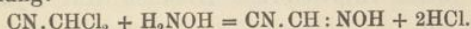
Eine alte Angabe C. Böttingers<sup>3)</sup>, daß wasserfreie Blausäure ein gutes Lösungsmittel für Kohlenoxyd sei, ließ es als möglich erscheinen, daß sich bei dieser Lösung Cyanformaldehyd bilde nach der Gleichung:



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

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

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



Für solche Oximbildung lagen von V. Meyer<sup>4)</sup> durchgeführte Analogiefälle vor; er hatte z. B. aus dem unsym-

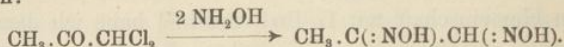
<sup>1)</sup> Steinkopf, Dissertation, S. 17. — Inzwischen ist Nitrocyanessigester, wie oben erwähnt, von Conrad und Schulze durch Oxydation von Isonitrosocyanessigester gewonnen worden. Nach den später zu erwähnenden Verseifungsversuchen mit Fulminursäure ist es jedoch mehr als zweifelhaft, ob sich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

<sup>2)</sup> Steinkopf u. Bohrmann, a. a. O.

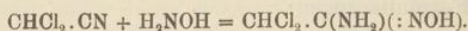
<sup>3)</sup> C. Böttinger, Ber. 10, 1122 (1877).

<sup>4)</sup> V. Meyer, Ber. 15, 1164 (1882).

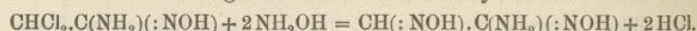
metrischen Dichloraceton das entsprechende Dioxim erhalten können:



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



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



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

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

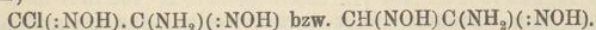
<sup>1)</sup> Tiemann, Ber. 17, 128 (1884).

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

Eine relativ leichte Darstellbarkeit zeigen übrigens auch andere negativ substituierte Amidoxime, so das  $\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -oxypropenylamidoxim<sup>2)</sup>,  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{NH}_2)(:\text{NOH})$ , über dessen Beständigkeit gegen Wasser man keine Angaben findet, ebenso das Cyanäthenylamidoxim<sup>3)</sup>,  $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NH}_2)(:\text{NOH})$ , das sich aber beim Kochen mit Wasser, ja schon beim Stehen an feuchter Luft zersetzt, und das Oxalendiamidoxim<sup>4)</sup>,  $(\text{HON})(\text{NH}_2)\text{C}\cdot\text{C}(\text{NH}_2)(:\text{NOH})$ , das man aus Wasser ohne Zersetzung umkristallisieren kann.

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

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



<sup>1)</sup> S. a. Steinkopf u. Bohrmann, Ber. 40, 1633 (1907); Steinkopf u. Grünupp, Ber. 41, 3569 (1908).

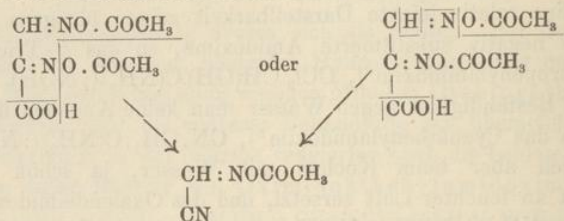
<sup>2)</sup> Richter, Ber. 24, 3676 (1891).

<sup>3)</sup> Schmidtman, Ber. 29, 1168 (1896).

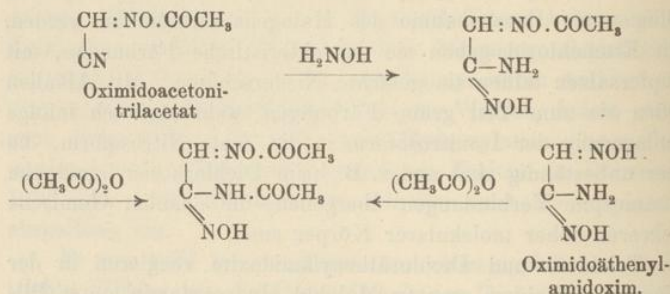
<sup>4)</sup> E. Fischer, Ber. 22, 1931 (1889).



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



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



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

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

<sup>1)</sup> Söderbaum, Ber. 25, 912 (1892).

zwischen einem Dioxim und einem Diamidoxim steht. 1,2-Diamine geben mit Metallen<sup>1)</sup>, wie Ni-, Pt-, Co-Verbindungen der Form  $(\text{Ni } 3 \text{ En})x_2$ ,  $(\text{Pt } 2 \text{ En})x_2$ ,  $(\text{Co } 3 \text{ En})x_3$ <sup>2)</sup>;  $\alpha$ -Dioxime geben sog. Dioxime der Formel  $\text{Me}(\text{Dioxim})_2$ <sup>3)</sup> Oxalendiamidoxim, das zugleich Diamin und Dioxim ist, gibt, wie Tschugaeff und Surenjanz<sup>4)</sup> gezeigt haben, zwei Arten von Verbindungen, solche der Form  $\text{Ni}(\text{OxH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <sup>5)</sup> und solche der Form  $(\text{Ni } 3 \text{ OxH}_2)\text{Cl}_2$ , je nach der Einwirkung von einem Molekül Nickelsalz auf zwei oder vier Moleküle Oxalendiamidoxim. Oximidoäthylenamidoxim lieferte nur eine Verbindung der Form  $\text{Ni}(\text{OMe}_2\text{H})_2$ <sup>6)</sup>

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

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

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

<sup>1)</sup> Jörgensens, Journ. f. prakt. Chemie [2] 39, 1; 41, 429, 440.

<sup>2)</sup> A. Werner, Z. f. anorg. Chem. 21, 201; N. Kurnakoff, Journ. d. russ. phys. Ges. 31, 688; A. Werners „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“.

<sup>3)</sup> En = Äthylendiamin.

<sup>4)</sup> Tschugaeff, Z. f. anorg. Chem. 46, 144; Ber. 39, 2692 (1906).

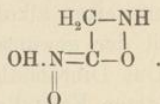
<sup>5)</sup> Tschugaeff u. Surenjanz, Ber. 40, 181 (1907).

<sup>6)</sup> OxH<sub>2</sub> = Oxalendiamidoxim.

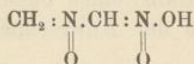
<sup>6)</sup> OMe<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = Oximidoäthylenamidoxim.

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

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



Im Gegensatz hierzu glaubte Scholl<sup>5)</sup>, den Zerfall der Methazonsäure in monocarbonidische Spaltstücke besser durch die Formulierung



erklären zu können.

In der erwähnten Arbeit stellte Meister diesen Formeln

<sup>1)</sup> W. Meister, „Konstitution der Methazonsäure“. Dissertation, Zürich 1906, u. Ber. 40, 3435 (1907).

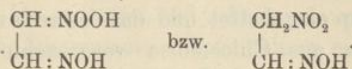
<sup>2)</sup> Friese, Ber. 9, 394 (1876).

<sup>3)</sup> Lecco, Ber. 9, 705 (1876).

<sup>4)</sup> Dunstan u. Goulding, Journ. chem. soc. Trans. 1900, S. 126.

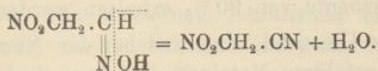
<sup>5)</sup> Scholl, Ber. 34, 862 (1901).

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



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

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



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

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

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

<sup>1)</sup> Michaelis u. Siebert, Ann. Chem. 274, 312 (1893).

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

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

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

<sup>1)</sup> Steinkopf u. Bohrmann, Ber. 41, 1047 (1908).

<sup>2)</sup> Steinkopf, Ber. 42, 2030 (1909).

<sup>3)</sup> Steinkopf u. Bohrmann, a. a. O.

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

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

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

Dagegen gelang die Reinigung mittels der von mir beschriebenen<sup>1)</sup> Wasserdampfdestillation im luftverdünnten Raume.

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

<sup>1)</sup> Steinkopf, Chem. Zeitg. 1908, S. 517; siehe auch Fränkel in „Hans Meyer, Synthese und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 2. Aufl., S. 71.“

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

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

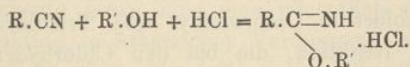
Zum Beweise für die Konstitution des Nitroacetonitrils diente folgendes: Die Anwesenheit einer primären Nitrogruppe wurde nachgewiesen durch die Konowalowsche Reaktion, die der Körper mit Eisenchlorid in Form einer Rotfärbung zeigte, durch die Bildung eines alkalilöslichen Hydrazons mit Phenyl diazoniumsulfat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

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

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

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

Nun hatte ich anläßlich des Studiums der halogenierten Amidoxime Trijodäthethylamidoxim herstellen wollen, und das dazu nötige unbekanntete Trijodacetonitril hatte ich durch Kochen von Trichloracetonitril und Jodkalium in methylalkoholischer Lösung gewinnen wollen. Dabei erhielt ich ein jodfreies, chlorhaltiges Produkt, das ich in gleicher Weise aus Trichloracetonitril und Methylalkohol ohne Jodkalium bekommen konnte, und das seiner Analyse und seinen Eigenschaften nach Trichloracetimidomethyläther<sup>3)</sup> ( $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{OCH}_3$ ) war. Es lag also hier der bis dahin noch nicht beobachtete Fall der Bildung eines freien Imidoäthers aus Nitril und Alkohol ohne Chlorwasserstoff vor, wohl infolge der Häufung der negativen Chloratome, während sonst die von Pinner<sup>4)</sup> eingehend studierten Imidoäther in der Weise dargestellt werden, daß man auf das Gemisch eines Nitrils mit etwas mehr als einem Molekül eines Alkohols ein Molekül Salzsäuregas einwirken läßt:



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

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

<sup>1)</sup> Wislicenus u. Endres, Ber. 35, 1757 (1902).

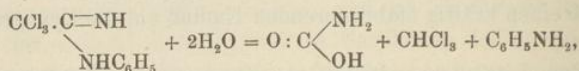
<sup>2)</sup> Steinkopf u. Benedek, Ber. 41, 3595 (1908).

<sup>3)</sup> Steinkopf, Ber. 40, 1643 (1907).

<sup>4)</sup> Pinner, „Die Imidoäther“, Berlin 1892.

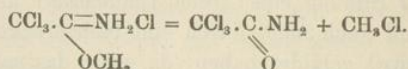


chloracet-phenylamidin, das beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien Phenylcarbylamin entwickelt, indem wahrscheinlich zuerst neben Carbaminsäure, bzw. deren Zersetzungsprodukten Chloroform und Anilin entstehen:



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

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



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

<sup>1)</sup> Pinner, a. a. O.



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

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

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

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

In analoger Weise erhält man durch Einleiten von Chlor

<sup>1)</sup> Steinkopf u. Bohrmann, Ber. 41, 1044 (1908).

<sup>2)</sup> Scholl, Ber. 29, 2415 (1896).

<sup>3)</sup> Siedepunkt von Chloracetonitril = 123°–124°, Dichloracetonitril = 112°–113°, Trichloracetonitril = 83°–84°.

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

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

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

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

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

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

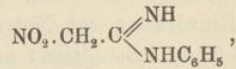
<sup>1)</sup> Steinkopf, Ber. 42, 619 (1909).

<sup>2)</sup> Steinkopf, Ber. 42, 619 (1909).

<sup>3)</sup> Werner, Ber. 42, 4327 (1909).

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

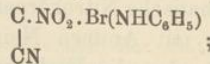
Schließlich können sich die Basen an die Nitrilgruppe unter Bildung von Amidinen anlagern. In der Tat scheint mir diese Auffassung die wahrscheinlichste zu sein, so daß z. B. die Verbindung aus Nitroacetonitril und Anilin als Nitroacetphenylamidin,



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

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

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

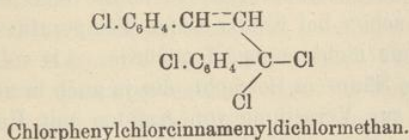
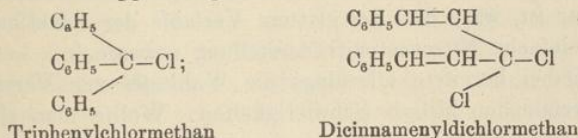


ob diese Formel ihm wirklich zukommt, wurde noch nicht festgestellt. Der bei der Reaktion austretende Bromwasserstoff verbindet sich nicht mit überschüssigem Anilin zu ätherunlöslichem Anilinbromhydrat, sondern es entsteht ein ätherlös-

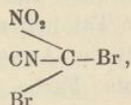
liches Produkt, das bisher noch nicht rein dargestellt werden konnte.

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

Solche Gruppen liegen vor im



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



so ist eine analoge Reaktionsfähigkeit eines Bromatoms durchaus verständlich.

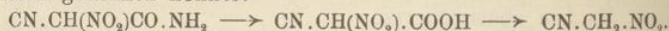
<sup>1)</sup> Straus u. Ackermann, Ber. 42, 1804 (1909).

<sup>2)</sup> v. Bayer, Ber. 38, 572 (1905).

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

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

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



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

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

<sup>1)</sup> Conrad u. Schulze, Ber. 42, 735 (1909).

<sup>2)</sup> Steinkopf, Ber. 42, 2026 (1909).

<sup>3)</sup> Dadurch wird es klar, warum Fulminursäure mit salpetriger Säure nicht die Reaktion auf Pseudonitrole, sondern die auf Nitrolsäuren

Die Methode wurde daher nicht weiter ausgearbeitet.

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

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

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

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

gibt. Es wird eben sofort unter Verseifung und  $\text{CO}_2$ -Abspaltung Nitroacetonitril gebildet, das dann weiter Cyanmethylnitrolsäure gibt.



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

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

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

<sup>1)</sup> Scholl, Ber. 29, 2415 (1896).

<sup>2)</sup> Meister, Ber. 40, 3437 (1907).

<sup>3)</sup> Meister, Dissertation, Zürich 1906, S. 29.

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

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

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

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

<sup>1)</sup> H. Goldschmidt, Ber. 26, 2086 (1893).

<sup>2)</sup> A. Skita, „Synthesen hydroaromatischer Carbonsäureester“. Habilit.-Schrift, Karlsruhe, 1906, S. 37.

<sup>3)</sup> Steinkopf, Ber. 42, 3925 (1909).

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

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

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

Nitroacetamidammoniak<sup>2)</sup> reagiert mit Thionylchlorid, bringt man beides ohne besondere Vorsichtsmaßregeln zusammen, mit äußerster Heftigkeit unter Entwicklung weißer

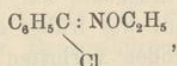
<sup>1)</sup> Michaelis u. Siebert, Ann. Chem. 274, 312 (1893).

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

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



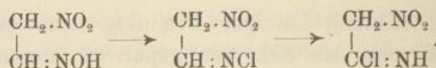
gedeutet wurde. Schien auch die große Beständigkeit des Körpers gegen Wasser im ersten Augenblick einer solchen Formel zu widersprechen, so konnte es bei näherer Überlegung doch möglich sein, daß die sonst gegen Feuchtigkeit äußerst empfindlichen Imidchloride durch die Anwesenheit einer stark negativen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



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

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

<sup>1)</sup> Tiemann u. Krüger, Ber. 18, 732 (1885).



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

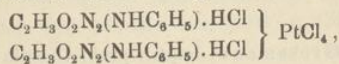
Diese Tatsache sprach für die Möglichkeit, daß das Imidchlorid nicht auf dem oben skizzierten Wege durch Umlagerung des Chlorimids, sondern durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Nitril entstanden sei. Man erhielt auch beim Sättigen einer ätherischen Lösung des Nitroacetonitrils mit Chlorwasserstoff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

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

<sup>1)</sup> B. Jürgens, Dipl.-Arb., Karlsruhe 1909.

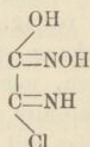
aber bei längerem Kochen der wäßrigen Lösung einen Körper, der mit Nitroacetamid wohl isomer, aber sonst von ihm völlig verschieden war. Es wurde denn auch die Abwesenheit einer primären Nitrogruppe in dem Imidchlorid mit Sicherheit nachgewiesen; es konnte weder die Bildung eines Hydrazons mit Diazoniumsalzen,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

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



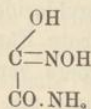
eine Reaktion, die von Walther<sup>1)</sup> bei aromatischen Amidinen beobachtet worden ist und wohl auch für aliphatische charakteristisch sein wird. Die Formel eines Hydrazinderivates, die in Betracht kommen würde, wenn das Ausgangsprodukt kein Imidchlorid, sondern ein Chlorimid wäre, ist durch diese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

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



besitzen, und ist anzusprechen als Hydroxamoxalsäureimidchlorid.

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



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

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

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

Salzsäure erhitzt, reduzierte er alkalisches Quecksilberchlorid. Diese Reaktionen sprechen deutlich dafür, daß die Hydroxamsäuregruppe bei der Verseifung nicht verändert wurde. Aus der Imidchloridgruppe kann eigentlich nichts anderes als die Säureamidgruppe,  $-\text{CONH}_2$ , entstehen; die Tatsache, daß beim Erhitzen mit Alkali Ammoniak abgespalten wird, scheint das zu bestätigen. Die weitere Verseifung zur Oxamin- und Oxalsäure konnte wegen zu geringer Substanzmenge noch nicht durchgeführt werden.

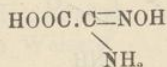
Nach diesen Reaktionen ist also der Körper aufzufassen als eine Oxaminhydroxamsäure,  $\text{C}(\text{OH})(:\text{NOH})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ .

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

W. Lossen<sup>2)</sup> hat durch längeres Stehen von hydroxyl-oxaminsaurem Ammonium mit wäßrigem Ammoniak einen Körper von der Formel  $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$  erhalten, den er als identisch mit dem oxaminhydroxamsauren Ammon von Hantzsch auffaßt. Er erhielt ihn nur in sehr geringer Menge.

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

Holleman, der seine Verbindung als Amidoximoxalsäure:



<sup>1)</sup> Hantzsch, Ber. 27, 803 (1894).

<sup>2)</sup> W. Lossen, Ber. 27, 1111 (1894).

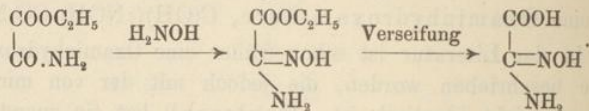
<sup>3)</sup> Schiff u. Monsachi, Ann. Chem. 288, 314 (1895).

<sup>4)</sup> Holleman, Ber. 27; Ref. 736, (1894) u. Chem. Centralbl. 1896,



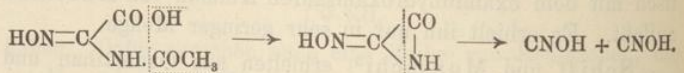
auffaßte, stellte fest, daß die beiden Produkte, das von ihm und das von Schiff und Monsachi erhaltene, nicht identisch sind. Die Formel des Schiff'schen Körpers als Hydroxyl-oxamid hielt er indessen für unwahrscheinlich und versuchte zu erweisen, daß beide Körper stereoisomere Amidoximoxal-säuren sind; sein Produkt hielt er für die Syn-, das Schiff'sche für die Antiverbindung.

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

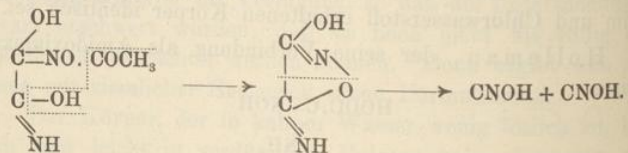


Da die Reaktion sich bei gewöhnlicher Temperatur in absolut alkoholischer Lösung vollzieht, ist meiner Ansicht nach die Verseifung in der zweiten Reaktionsphase durchaus unwahrscheinlich.

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



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

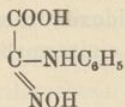


Pickard<sup>2)</sup> hat mit seinen Schülern aus substituierten Oxaminsäureestern und Hydroxylamin, also ganz analog, Körper

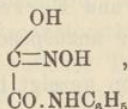
<sup>1)</sup> Schiff, Ann. Chem. 321, 357 (1902).

<sup>2)</sup> Pickard u. Carter, Journ. of chem. soc. 79, 841 (1901); Pickard u. Allen, Browdeer, Carter, Journ. of chem. soc. 81, 1563 (1903).

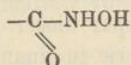
erhalten, die er als substituierte Hydroxyloxamide auffaßt. Aus dem Phenylhydroxyoxamid erhielt er mit Anilin Oxanilid. Nach der Auffassung Hollemans wären diese Körper doch auch als Derivate der Amidoximoxalsäure anzusprechen; wie aber aus dem Körper



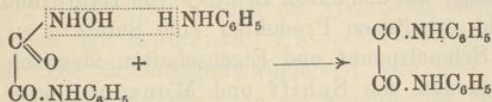
durch Einwirkung von Anilin Oxanilid entstehen soll, ist mir nicht recht verständlich, während die Bildung aus



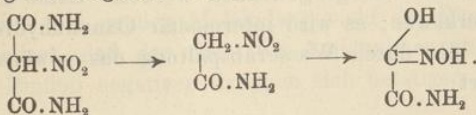
besonders bei der doch ziemlich sicheren Annahme, daß Hydroxamsäuren auch in der tautomeren Form



reagieren können, ganz plausibel ist:



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



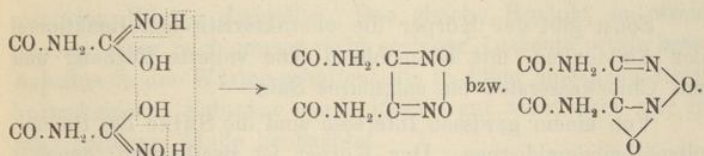
<sup>1)</sup> Ulpiani u. Ferretti, Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1198.  
3\*

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

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

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

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



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

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

<sup>1)</sup> Ber. 41, 1051 (1908).

<sup>2)</sup> Steinkopf u. Benedek, Ber. 41, 3566 (1908).

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

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

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

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

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

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

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

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

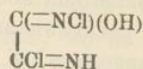
von Benzhydroxamsäure, und damit auch von Hydroxylamin nachgewiesen war.<sup>1)</sup>

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

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

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

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



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

<sup>1)</sup> Ber. 32, 1805 (1899).

<sup>2)</sup> R. Marquis, Chem. Centralbl. 1907, I, S. 633.

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

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

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



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

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

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

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

<sup>1)</sup> Meister, Ber. 40, 3435 (1907).

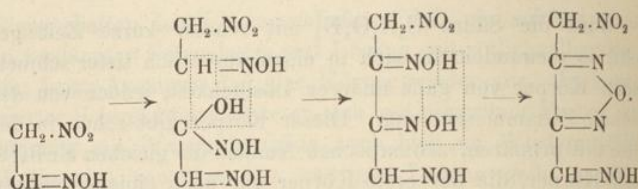
Wird die Säure  $C_4H_4O_4N_4$  mit Wasser kurze Zeit gekocht, so verwandelt sie sich in einen wesentlich tiefer schmelzenden Körper von ganz anderer Löslichkeit, jedoch von der gleichen Zusammensetzung. Dieser Körper gibt schon in der Kälte mit primären, aromatischen Aminen die gleichen Schiff'schen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

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

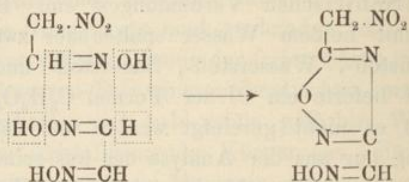
Die Untersuchungen über diese Körper sind noch nicht abgeschlossen, doch lassen sich aus den bisher ermittelten Reaktionen immerhin schon einige Schlüsse bezüglich ihrer Konstitution ziehen.

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

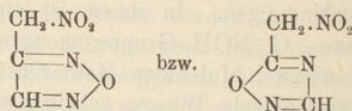
I. Die primäre Nitrogruppe eines Moleküls Methazonsäure lagert sich unter dem Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure zu einer Hydroxamsäuregruppe um; diese reagiert mit einem zweiten Molekül Methazonsäure unter Bildung eines Dioxims, das durch weitere Wasserabspaltung ein Furazanderivat liefert:



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



Nach der ersten Auffassung wäre der Körper anzusprechen als ein Nitrooximidodimethylfurazan, nach der zweiten als Nitrooximidodiäthénylazoxim. Mit beiden Auffassungen vertragen sich die erwähnten Reaktionen. Doch halte ich die erste Formulierung für die wahrscheinlichere, da eine Reaktion der Methazonsäure in der Isonitroform bei Gegenwart von Schwefelsäure wohl kaum anzunehmen ist. Die Möglichkeit einer Raumisomerie liegt, da die Körper Oxime sind, vor; welche Form dem ersten und welche dem zweiten Körper entspricht, dafür sind vorläufig Anhaltspunkte nicht vorhanden. Auch die Bildung Schiff'scher Körper, sowie deren saurer Charakter (Anwesenheit der primären Nitrogruppe) wird durch beide Formeln erklärt. Das Öl der Formel  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3$  wird wahrscheinlich die Konstitution

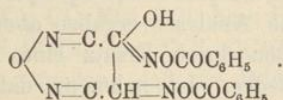


besitzen; in welcher Weise bei seiner Bildung die Atome C, H, O und N dabei abgespalten wurden, ob in Form von Cyansäure oder ob durch Verseifung des durch Umlagerung entstandenen Amids zur Säure und Abspaltung von Kohlendioxyd, ist ohne weiteres nicht zu entscheiden.

Eine Tatsache scheint auf den ersten Blick diesen For-

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

In Hinblick darauf aber, daß auch sonst primäre Nitro-körper beim Behandeln mit Säurechloriden durch Umlagerung in acylierte Hydroxamsäuren übergehen<sup>1)</sup>, verliert die Erscheinung ihre Merkwürdigkeit, und der Körper ist bei der Auffassung des Ausgangsproduktes als Nitroximidodimethylfurazan anzusprechen als Oximidodimethylfurazanhydroxamsäuredibenzoat von der Formel:



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

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

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

<sup>1)</sup> Jones, Amer. Journ. 20, 1 (1898).

<sup>2)</sup> Steinkopf u. Benedek, Ber. 41, 3595 (1908).

<sup>3)</sup> Ratz, Monatsh. f. Chem. 25, 723 (1904).

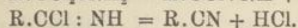
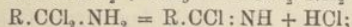
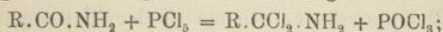
dem Phosphorpentachlorid über und unterwarf zunächst Dichlor- und Dibromnitroacetamid, als nächste Analogen des Nitroacetamids, seiner Einwirkung. Es trat auch Reaktion unter Salzsäureentwicklung und Bildung eines in Ligroin löslichen Produktes ein; bis zum nächsten Tage hatten sich aus der Lösung sehr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

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

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. Chem. 184, 26, 30 (1877).

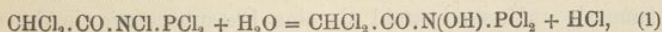
<sup>2)</sup> Wallach, a. a. O.

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

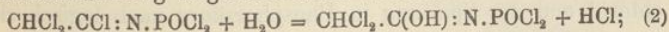


Aber beim Mono-, Di- und Trichloracetamid erhielt er phosphorhaltige Körper; der vom Chloracetamid erhaltene war flüssig und wurde nicht analysiert. Die von Di- und Trichloracetamid erhaltenen dagegen waren kristallisierte Substanzen, sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit, deren Analyse Wallach zur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

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

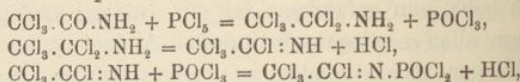


da wohl nicht anzunehmen wäre, daß eines der mit dem Phosphor verbundenen Chloratome eine Sonderstellung einnähme. Bei Anwendung der zweiten Wallachschen Formel würde die Wassereinwirkung folgendermaßen verlaufen:



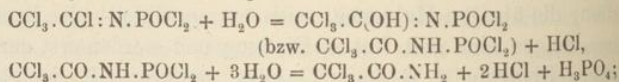
das entstehende Produkt wäre als tautomeres Säureamidderivat aufzufassen, dessen Umlagerung in die Formel  $CHCl_2.CO.NH$

$\text{POCl}_2$  man aus Analogie mit den Säureamiden wohl annehmen könnte. Eine Abspaltung des Phosphors durch Wasser in Form von Phosphorsäure, wie sie in der Tat stattfindet, wäre natürlich, während sie bei dem nach der ersten Gleichung entstandenen Körper, den man den N-Chlorphosphinen von Michaelis<sup>1)</sup> zur Seite stellen könnte, wohl, wie Wallach<sup>2)</sup> gezeigt hat, denkbar, aber doch kaum wahrscheinlich wäre. Es würde hier vermutlich phosphorige Säure gebildet werden, wie es bei den N-Chlorphosphinen tatsächlich geschieht. Auch Analogiegründe mit der Bildung von Amid- und Imidchloriden aus Säureamid + Phosphorpentachlorid sprechen, wie auch Wallach annimmt, für die zweite Formulierung. Die Entstehung der Körper wäre dann so zu veranschaulichen:



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

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



wobei vielleicht intermediär die Bildung der Säure  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$  angenommen werden kann, die aber nicht isolierbar ist, sondern sofort in das betreffende Amid und Phosphorsäure zerfällt.

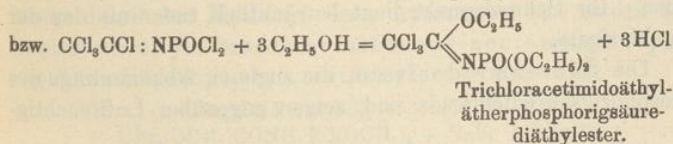
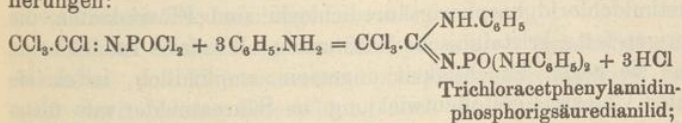
Diese eben formulierte Säure wäre theoretisch als Muttersubstanz der im folgenden beschriebenen Körper anzusehen. Man kann sie auffassen sowohl als eine Phosphorsäure, in der eine Hydroxylgruppe durch den Rest des Säureamids ersetzt ist, als auch als eine phosphorige Säure  $\text{HPO}(\text{OH})_2$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

<sup>1)</sup> Michaelis, Ann. Chem. 326, 129 ff. (1903).

<sup>2)</sup> Wallach, a. a. O.

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

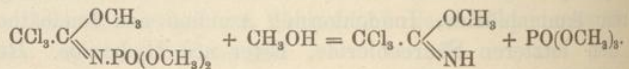
Theoretisch lassen sich nun von der als Muttersubstanz bezeichneten Verbindung einerseits alle die Körper ableiten, die man von Säureamiden, andererseits alle die, die man von der phosphorigen Säure derivieren kann. Zu den ersteren gehören Amidchloride, Imidchloride, Amidine und Imidoäther, zu den letzteren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



<sup>1)</sup> Ber. 8, 1519 (1875).



Im ersten Falle scheint das gewünschte Amidin zuweilen entstanden zu sein. Es war aber vom mit entstehenden Anilinchlorhydrat nicht zu trennen, da es sich in den Lösungsmitteln, in denen es sich löste, auch zersetzte zu Trichloracetamidphosphorigsäuredianilid,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , und Anilin. Im zweiten Falle hätte zunächst das salzsaure Salz des Imidoäthers entstehen müssen. In Wirklichkeit entstand aber Trichloracetamidphosphorigsäurediäthylester, indem sich das Chlorhydrat des Imidoäthers wahrscheinlich ebenso in das Amidderivat und Chloräthyl spaltete, wie beim Trichloracetimidomethylätherchlorhydrat<sup>1)</sup>, eine Erscheinung, die bei nicht halogenierten Imidoäthern erst bei höherer Temperatur eintritt. Übrigens trat bei den mit Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid ausgeführten Versuchen stets der charakteristische Geruch des Trichloracetimidomethyläthers auf. Der Äther war jedoch in zu kleiner Menge vorhanden, um isoliert werden zu können. Seine Entstehung verdankt er vielleicht einer Spaltung des primär gebildeten Trichloracetimidomethylätherphosphorigsäuredimethylesters durch Methylalkohol in Trichloracetimidomethyläther und Phosphorsäureester:



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

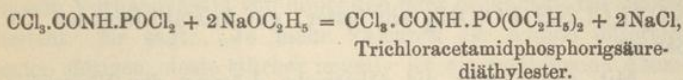
Die Säureamidderivate, die zugleich Abkömmlinge des Phosphorigsäuredichlorids sind, zeigen gegenüber Luftfechtig-

<sup>1)</sup> Vergl. S. 112.

<sup>2)</sup> Wallach, Ann. Chem. 484, 27 (1877).

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

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

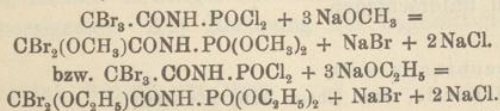


die auch, wie schon oben erwähnt, aus den Imidchloridderivaten und Alkohol entstehen. Diese Ester lassen sich merkwürdigerweise fast sämtlich durch vorsichtiges Umkristallisieren aus heißem Wasser reinigen; bei längerem Kochen damit werden sie natürlich zersetzt. In verdünnten Alkalien, Ammoniak oder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



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

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



4\*

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

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

Mit Anilin gibt die ätherische Lösung der Säureamidphosphorigsäuredichloride neben Anilinchlorhydrat Dianilide der Form  $CHl_3.CO.NH.PO.(NHC_6H_5)_2$ , die durch Behandeln mit Wasser, in dem sie unlöslich sind, leicht von salzsaurem Anilin getrennt werden können. Diese Körper entstehen auch, wie schon gesagt, bei der Einwirkung von Anilin auf die Imidchloridphosphorigsäuredichloride, wahrscheinlich über die entsprechenden Amidinderivate. Es sind gut kristallisierende, hochschmelzende Körper; wie die Ester haben sie in ihrer tautomeren Form sauren Charakter, so daß sie in verdünnten Alkalien leicht löslich sind und mit Säuren unverändert wieder ausfallen.

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

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

<sup>1)</sup> Jacobsen, a. a. O.

<sup>2)</sup> Michaelis, Ann. Chem. 326, 144 (1903).

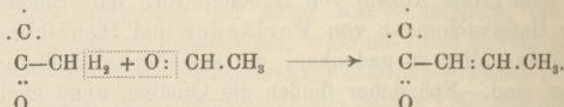
Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Untersuchungen sollen dazu dienen, unsere Kenntnisse von dem Einfluß negativer Atome und Atomgruppen zu ergänzen und zu vermehren. Über den Einfluß, den negative Gruppen auszuüben vermögen, liegen eine große Anzahl von Arbeiten vor. Ich erinnere nur an die Untersuchungen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

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

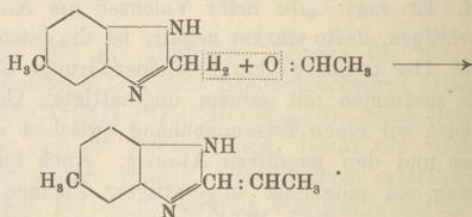
Negative Atome oder Atomgruppen können in zweierlei Weise wirken: sie können die Reaktionsfähigkeit anderer Atome oder Radikale erhöhen oder herabsetzen. Bestimmte Regeln, wann das eine und wann das andere geschieht, lassen sich zurzeit kaum aufstellen. Im allgemeinen werden Wasserstoffatome durch negative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

<sup>1)</sup> Henrich, Ber. 32, 673 (1899).

negativen Charakters der Ketongruppe ist auch die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe in Körpern, die die Gruppe  $-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  enthalten, zurückzuführen, die sich in der leichten Kondensation solcher Körper mit Aldehyden äußert:



Ebenso wie die Ketongruppe wirkt die Gruppe  $\text{C}=\text{N}$  negativ: auch das  $\alpha$ -m-Dimethylbenzimidazol<sup>1)</sup> verbindet sich leicht unter Wasseraustritt mit Aldehyden



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

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

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



sehr leicht unter Wasserabgabe in die Form



<sup>1)</sup> Bamberger u. Berlé, Ann. Chem. 273, 277 (1893).

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

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

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

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

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