

	Berechnet für $C_6H_{11}NO_3$	Gefunden
C	49,66	48,60
H	7,58	7,73
N	9,66	9,75

Der Körper zeigt alle bei dem Methyl ester angeführten Eigenschaften.

Die Untersuchung wird fortgesetzt werden.

Mittheilungen aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium  
zu Berlin.

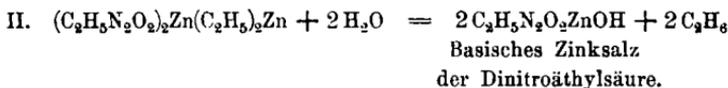
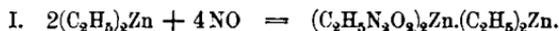
Ueber Synthesen stickstoffhaltiger Verbindungen  
mit Hilfe des Stickoxyds;

von *Wilhelm Traube.*

(Eingelaufen am 22. December 1897.)

Das *Stickoxyd* galt früher für einen gegenüber organischen Verbindungen sehr wenig reactionsfähigen Körper. Nur bei einer geringen Anzahl derselben war eine Einwirkung des Stickoxydes festgestellt worden.

So hatte Frankland<sup>1)</sup> gefunden, dass *Zinkäthyl* und *Zinkmethyl* dieses Gas absorbiren unter Bildung krystallinischer Verbindungen, die dann ihrerseits weiter bei der Zersetzung mit Wasser in die Zinksalze eigenthümlicher, stickstoffhaltiger Säuren, von Frankland als *Dinitroalkylsäuren* bezeichnet, übergingen:



<sup>1)</sup> Frankland, diese Annalen **99**, 342.

Ferner hatten Lippmann und Fleissner<sup>2)</sup> beobachtet, dass Stickoxyd auf *Dialkylaniline* einwirkt, unter Bildung von Tetraalkylderivaten des Diamidoazobenzols.

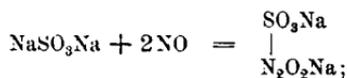
Diesem Process liegt eine offenbar ziemlich verwickelte Reaction zu Grunde, wie überhaupt die Einwirkung des Stickoxyds auf die *Dialkylaniline* nur äusserst träge verläuft. Es bedurfte eines mehrere Tage dauernden Durchleitens des Gases durch die alkoholischen Lösungen der Anilinbasen, um grössere Mengen des Reactionsproductes zu erhalten.

In ähnlicher Weise träge verläuft auch die Einwirkung des Stickoxyds auf die Zinkalkyle. Nach den Untersuchungen von Zuckschwerdt<sup>3)</sup> mussten 80 g Zinkäthyl, um mit Stickoxyd unter gewöhnlichem Druck gesättigt zu werden, drei Wochen damit in Berührung bleiben.

Frankland presste bei seinen Versuchen über die Dinitroalkylsäuren das Stickoxydgas unter einem Druck von etwa 20 Atmosphären in die ätherische Lösung der Zinkalkyle hinein und erreichte hierdurch, sowie durch gleichzeitiges Schütteln des Absorptionsgefässes allerdings einen sehr raschen Verlauf der Reaction. Wurde nur erhöhter Druck allein angewendet, so brauchte die Reaction indessen immer noch mehrere Tage zu ihrer Vollendung.

Eine Verbindung ähnlicher Art wie die Dinitroalkylsäuren ist die *stickoxydschweflige Säure*, deren Bildung aus Natriumsulfit und Stickoxyd bei Gegenwart überschüssigen Natriumhydrates schon von Davy beobachtet, deren Zusammensetzung aber erst von Pelouze<sup>4)</sup> festgestellt wurde.

Die Einwirkung des Stickoxyds auf Natriumsulfit geht nach folgender Gleichung vor sich:



<sup>2)</sup> Lippmann und Fleissner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2136; **16**, 1415 und 2768.

<sup>3)</sup> Zuckschwerdt, diese Annalen **174**, 302.

<sup>4)</sup> Pelouze, Ann. chim. phys. **60**, 151.

wobei zu bemerken ist, dass hier die Reaction des Stickoxyds weit energischer ist, als bei den genannten organischen Verbindungen.

In mehreren seit 1894 veröffentlichten Arbeiten<sup>5)</sup> habe ich nun gezeigt, dass die Fähigkeit des Stickoxyds, mit organischen Verbindungen zu reagiren, durchaus nicht auf die früher beobachteten Fälle beschränkt ist, dass vielmehr das Stickoxyd unter geeigneten Bedingungen auf eine sehr grosse Anzahl organischer Verbindungen unter Bildung stickstoffhaltiger Derivate einwirkt.

Es hat sich nunmehr ergeben, dass die Fähigkeit mit Stickoxyd zu reagiren ungefähr alle die Körper besitzen, die durch salpetrige Säure sich in Isonitrosoverbindungen überführen lassen; nämlich Acetessigester, Malonsäureester und deren Monoalkylderivate, Acetbernsteinsäureester, aliphatische Nitrokörper, Ketone, die neben Carbonyl eine CH-, CH<sub>2</sub>- oder CH<sub>3</sub>-Gruppe enthalten; ferner Diketone, sodann Phenylessigester, Benzylcyanid, Resorcin, Phloroglucin, Succinylobernsteinsäureester, Menthon, Carvon und ähnliche Substanzen.

Diese Verbindungen reagiren indessen nicht unmittelbar mit dem Stickoxyd, sondern nur bei Gegenwart eines Alkalis. Man wendet alkoholische, mit Natrium- oder Kaliumäthylat versetzte Lösungen an; in einigen Fällen kann man auch alkoholisches Kali- oder Natronhydrat zur Verwendung bringen. Die Einwirkung des Stickoxyds ist bei der Mehrzahl der von mir untersuchten Reactionen sehr energisch, jedenfalls sehr viel rascher, als in den von Frankland, sowie Lippmann und Fleissner beobachteten Fällen, wengleich Unterschiede hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den einzelnen Körpern nicht zu verkennen sind.

Als ein Beispiel sei das Aceton angeführt, welches unter den gewählten, weiter unten beschriebenen Versuchsbedingungen in einer Minute etwa 400—500 ccm Stickoxydgas absorbiert.

---

<sup>5)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1508 und 3291; **28**, 1785 und 2297.

Für die Beurtheilung der Reaktionsgeschwindigkeit ist indessen in Rechnung zu stellen, dass unter jenen Versuchsbedingungen nur eine ziemlich kleine Flüssigkeitsmenge — von etwa einem halben Liter — mit einem ebenfalls verhältnissmässig geringen Gasvolumen — von etwa  $1\frac{1}{2}$  Litern — in unmittelbare Berührung kommt. Die Geschwindigkeit der Absorption würde sehr gesteigert werden, wenn man die Mengen der beiden in Reaction tretenden Verbindungen, insbesondere das mit der Flüssigkeit direct in Berührung kommende Gasvolumen, vergrösserte.

Eine weitere Steigerung liesse sich dann noch erzielen, sobald die Temperatur der reagirenden Körper erhöht und das Gas unter Druck in die Flüssigkeit eingepresst würde. Bei Erfüllung aller dieser Bedingungen dürfte die Einwirkung des Stickoxyds wahrscheinlich fast momentan erfolgen. Immerhin lassen sich auch ohne die letzteren Hilfsmittel die neuen Verbindungen im Laboratorium bequem in grösserer Menge und ohne grossen Zeitaufwand bereiten.

Das Verhalten analog zusammengesetzter Verbindungen ist übrigens bisweilen dem Stickoxyd gegenüber auffallend verschieden. So wird z. B. das Gas gut absorbirt von Benzoyl-aceton, dagegen nicht merklich unter den gleichen Bedingungen von Acetylaceton, während es mit Methylacetylaceton wieder energisch reagirt.

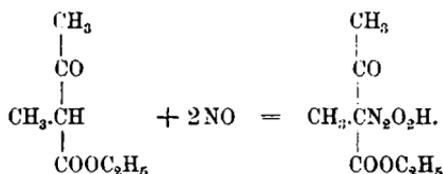
Ebenso verschieden verhalten sich Acetessigester und Oxal-essigester; nur der erstere reagirt glatt mit dem Stickoxydgase.

Ich habe bisher noch nicht die Producte der Einwirkung des Stickoxyds auf alle oben genannten Körperklassen untersucht. Eine Anzahl der neuen stickstoffhaltigen Verbindungen ist ausserordentlich zersetzlich und ihre Reindarstellung deshalb mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft.

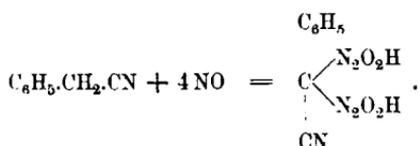
Die *Stickoxydreaction*, wie ich die neue Synthese kurz nenne, ist eine Additionsreaction. Es werden in den von mir untersuchten Fällen *zwei oder unter Umständen auch vier Moleküle Stickoxyd von einem Molekül des reagirenden Körpers*

direct aufgenommen, ohne dass Abspaltung irgend welcher Atome eintritt. Der Effect der Reaction besteht in der Ersetzung eines oder zweier an Kohlenstoff gebundener Wasserstoffatome durch eine resp. zwei Gruppen  $N_2O_2H$ .<sup>6)</sup>

Als ein Beispiel der einen Einwirkung sei die Reaction des Methylacetessigesters angeführt, der mit Stickoxyd nach folgender Gleichung reagirt:



Hier führt die Reaction zu einem ähnlichen Körper, wie es die Dinitroalkylsäuren Frankland's sind. Vier Moleküle Stickoxyd nimmt das Benzylcyanid auf gemäss folgender Gleichung:



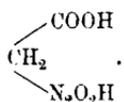
Werden, wie in diesem Falle, zwei Gruppen  $N_2O_2H$  gebildet, so treten diese immer an dasselbe Kohlenstoffatom.

Die Gruppe  $N_2O_2H$  bedingt stark saure Eigenschaften. Bei Gegenwart des zum Zustandekommen der Reaction nothwendigen Natriumäthylats resp. Natriumhydrats entstehen daher stets Natriumsalze, die gewöhnlich in Alkohol unlöslich sind und sich daher im Verlaufe der Reaction ausscheiden.

Verbindungen, die die Gruppe  $N_2O_2H$  an Kohlenstoff gebunden enthalten, sind die von Franchimont entdeckten und eingehend studirten Nitramine.

<sup>6)</sup> In neuester Zeit ist eine andere Wirkungsweise des Stickoxyds beobachtet worden: Bamberger (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 506) fand, dass Nitrosoverbindungen der aromatischen Reihe von Stickoxyd in Nitrate von Diazokörpern übergeführt werden:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO} + 2\text{NO} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{NO}_3$ .

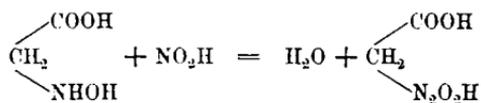
Diese Körperklasse ist jedoch durchaus verschieden von den durch die Stickoxydreaction erhaltenen Verbindungen. Das Methylnitramin ist, wie Franchimont und van Erp<sup>7)</sup> zeigten, verschieden von der Dinitromethylsäure Frankland's und ebenso die von Hantzsch und Metcalf beschriebene Nitraminessigsäure<sup>8)</sup> von der von mir mit Hilfe der Stickoxydreaction dargestellten Säure



Um die Isomerie dieser beiden Klassen stickstoffhaltiger Verbindungen zum Ausdruck zu bringen, habe ich die bei der Stickoxydreaction sich bildenden Körper als *Isonitramine* bezeichnet.

Es ist mir nun andererseits später der Nachweis gelungen, dass diese letzteren Körper identisch sind mit den *Nitrosohydroxylaminen*, das heisst den Verbindungen, die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf  $\beta$ -substituirte Hydroxylamine entstehen.

So erwies sich die durch die Stickoxydreaction erhaltene Isonitraminessigsäure identisch mit der nach der Gleichung



aus  $\beta$ -Hydroxylamininessigsäure und salpetriger Säure dargestellten Verbindung.

Damit war die Zugehörigkeit der Isonitramine zu Verbindungen wie dem von Behrend entdeckten *Nitrosobenzylhydroxylamin*<sup>9)</sup> und dem *Nitrosophenylhydroxylamin* von Wohl<sup>10)</sup> und Bamberger<sup>11)</sup> erwiesen.

<sup>7)</sup> Franchimont und van Erp, Rec. trav. chim. **12**, 330.

<sup>8)</sup> Hantzsch und Metcalf, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1680.

<sup>9)</sup> Diese Annalen **263**, 217.

<sup>10)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1435.

<sup>11)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1535.

Als Verbindungen von gleicher Constitution wie diese Nitrosohydroxylamine erweisen sich andererseits, wie A. v. Baeyer<sup>12)</sup> zeigte, die von ihm in der Terpenreihe aufgefundenen *Bisnitrosylsäuren*, so dass also drei verschiedene Reactionen zu Verbindungen derselben Klasse führen, nämlich:

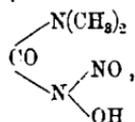
1) Die Einwirkung *salpetriger Säure auf  $\beta$ -substituirte Hydroxylamine*;

2) die Spaltung der *Bisnitrosylverbindungen durch Salzsäure oder Schwefelsäure*;

3) die *Stickoxydreaction*<sup>13)</sup>.

Die von mir bisher stets als Isonitramine bezeichneten Verbindungen können also ebenso gut auch als Nitrosohydroxylamine oder als Bisnitrosylsäuren bezeichnet werden.

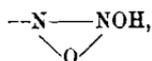
Als Stammsubstanz der Isonitramine hat Hantzsch<sup>14)</sup> jüngst die *untersalpetrige Säure* nachgewiesen, da es ihm gelang, dieselbe aus einer Verbindung jener Körperklasse, dem Dimethylnitrosooxyharnstoff,



glatt abzuspalten.

Die untersalpetrige Säure steht hiernach also zu den Isonitraminen in demselben Verhältniss, wie das Nitramid zu den Nitraminen.

Als aufgelöste Formel für die Gruppe  $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$  der Isonitramine habe ich bisher die nachstehende bevorzugt:



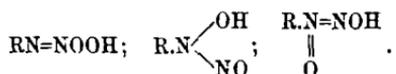
<sup>12)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 642.

<sup>13)</sup> Als vierte Bildungsweise der Körper käme noch die neuerdings von A. Angeli studirte Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitroverbindungen hinzu. Nitrobenzol wird von Hydroxylamin, wie Angeli fand, in Nitrosophenylhydroxylamin übergeführt (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1884).

<sup>14)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2356.

da sich mit ihrer Hilfe die Bildungs- und Zersetzungsreactionen der Körper gut zum Ausdruck bringen lassen.

Ausser dieser Formel kämen noch folgende in Betracht:



Auf Grund des zur Zeit vorliegenden Thatsachenmaterials lässt sich unter allen diesen Formulierungen eine endgiltige Auswahl indessen wohl noch nicht treffen.

Die bei der Stickoxydreaction sich bildenden Natriumsalze sind in trockenem Zustande in einer trocknen Atmosphäre sehr beständig und haltbar. Eine Anzahl unter ihnen, und zwar besonders diejenigen, die an demselben Kohlenstoffatome, das den Isonitramincomplex trägt, eine hydrolytisch leicht abspaltbare Gruppe enthalten, sind jedoch bei Gegenwart von Feuchtigkeit und zumal in wässriger Lösung sehr leicht veränderlich.

Das bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Aceton bei Gegenwart von Natriumalkoholat entstehende Natriumsalz z. B. spaltet in Wasser aufgelöst sofort das Acetyl als Essigsäure ab; und dieselbe Veränderung erleidet es, wenn auch langsamer, an feuchter Luft.

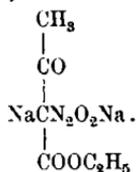
Die Isonitraminderivate der monoalkyirten Acetessigester spalten gleichfalls in wässriger Lösung Essigsäure spontan ab, während die Stickoxydadditionsproducte der Alkylmalonsäureester unter denselben Bedingungen Kohlensäure verlieren und in Derivate der Isonitraminessigsäure übergehen. Fast immer sind solche Natriumverbindungen, denen diese Tendenz zur freiwilligen Abstossung einer der genannten Gruppen innewohnt, wie gesagt, sehr stark hygroscopisch.

Die stickstoffhaltige Gruppe der Körper wird, wie hervorzuheben ist, bei diesen hydrolytischen Zersetzungen nicht afficirt; sie ist bei Gegenwart von Alkali fast immer sehr beständig.

In freiem Zustande dagegen sind die von mir erhaltenen Isonitramine sämmtlich verhältnissmässig labil. Erst sehr wenige von ihnen konnten in krystallisirtem Zustande gewonnen werden.

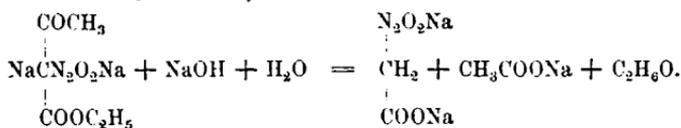
Meine früheren Untersuchungen über die Isonitramine haben sich fast nur mit den Verbindungen beschäftigt, die sich aus dem Acetessigester, Malonsäureester und deren Monoalkyl-derivaten bei der Stickoxydreaction bilden.

Eine alkoholische, mit zwei Molekülen Natriumäthylat versetzte Lösung des Acetessigesters nimmt zwei Moleküle Stickoxyd auf, und es entsteht in beinahe quantitativer Ausbeute eine gut krystallisirende Verbindung, das Dinatriumsalz des *Isonitraminacetessigesters* <sup>15)</sup>,



Diese Verbindung ist beständig; sie löst sich — mit alkalischer Reaction — in Wasser und kann daraus nach kürzerem Verweilen durch Zusatz von Alkohol unverändert, krystallisirt wieder ausgefällt werden. Bei längerem Stehen tritt indessen Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Behandelt man eine frisch dargestellte Lösung mit Säuren, selbst mit Kohlensäure, so erfolgt sofort Zersetzung des Körpers unter stürmischer Entbindung farbloser Gase, indem die Hälfte des Stickstoffs aus der Verbindung abgespalten und *Isonitrosoacetessigester* gebildet wird.

Erwärmt man dagegen den Isonitraminacetessigester mit überschüssigen Alkalien, so bleibt das  $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$  unverändert, während die Säurespaltung des Acetessigesters eintritt, in Folge deren unter Abspaltung von Essigsäure und Alkohol das Anfangsglied einer neuen Reihe stickstoffhaltiger Säuren entsteht, die *Isonitraminessigsäure*: <sup>16)</sup>



<sup>15)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1508.

<sup>16)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1785.

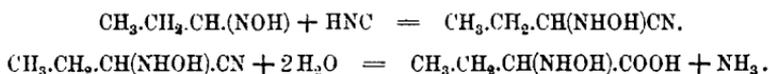
Die Homologen der Säure entstehen in entsprechender Weise aus den Stickoxydadditionsproducten der alkylirten Acetessigester.

Ich habe eine grössere Anzahl dieser Verbindungen dargestellt und beschrieben. Es sind zweibasische Säuren, die mit Calcium, Baryum, Blei und Silber in Wasser und verdünnter Essigsäure stets schwer lösliche Salze bilden. Die durch Abdampfen der freien Säure mit Ammoniak dargestellten Ammoniumsalze enthalten nur ein Molekül Ammoniak und sind wegen ihres scharfen Schmelzpunktes zur Charakterisirung und Erkennung der Säuren gut geeignet.

Die stickstoffhaltige Gruppe ist in den Isonitraminfettsäuren viel stabiler als in ihrer Stammsubstanz, dem Isonitraminacetessigester. Das Natriumsalz des letzteren wird schon von Kohlensäure unter Abspaltung von Stickstoff zersetzt, während die Isonitraminsäuren in wässriger Lösung für sich oder bei Gegenwart von Essigsäure beständig sind. Durch kräftiger wirkende Agentien wird jedoch auch bei ihnen die stickstoffhaltige Gruppe angegriffen und erfährt dabei verschiedene bemerkenswerthe Umwandlungen.

So werden die Verbindungen beim Erwärmen mit Mineralsäuren unter Entwicklung brauner Dämpfe zersetzt, indem dabei Körper entstehen, welche die Fehling'sche Lösung stark reduciren. Diese Zersetzungsproducte konnte man durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure krystallisirt erhalten; es sind, wie die Untersuchung ergab,  $\beta$ -substituirte Hydroxylamine, *Amidoxylsäuren*<sup>17)</sup>.

Säuren dieser Art sind in grosser Anzahl von W. v. Miller und J. Plöchl<sup>18)</sup> nach der durch die folgenden Gleichungen ausgedrückten Reaction aus Oximen gewonnen worden:



<sup>17)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2298.

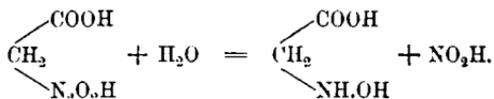
<sup>18)</sup> W. v. Miller und J. Plöchl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1545.

Die so aus dem Normalbutyroxim erhaltene *Amidoxyl-valeriansäure* erwies sich als identisch mit der aus Isonitramin-valeriansäure bei der Spaltung mit Mineralsäuren gewonnenen Säure, so dass die Natur dieser Spaltungsproducte der Isonitramine klar gestellt war.

Es gelang bei dieser Gelegenheit auch, das damals noch unbekanntes Anfangsglied der Reihe, die Amidoxylelessigsäure, zu erhalten, die dann später auch auf anderem Wege von Hantzsch und Wild<sup>19)</sup> dargestellt wurde.

$\beta$ -Substituirte Hydroxylamine sind, wie aus den vorstehend mitgetheilten Versuchsergebnissen hervorgeht, ohne Zweifel die bei der Zersetzung der Isonitramine durch Mineralsäuren neben salpetriger Säure zuerst entstehenden Producte.

Die Zersetzung der Isonitraminessigsäure erfolgt nach der Gleichung:



Bei der grossen Empfindlichkeit der am Stickstoff substituirten Hydroxylamine oxydirenden Agentien gegenüber kann es jedoch nicht auffallen, dass derartige Körper nicht bei der Spaltung aller Isonitramine in gleicher Weise gewonnen werden können, wie hier aus den Isonitraminfettsäuren. Der Isonitraminacetessigester z. B. geht bei der Zersetzung mit Säuren in Isonitrosoacetessigester über; man wird indessen nicht fehl gehen, wenn man annimmt, dass dieser nicht das primäre Spaltungsproduct ist, dass vielmehr in erster Linie Hydroxylaminacetessigester entsteht, der sodann durch die gleichzeitig gebildeten höheren Stickstoffoxyde zum Isonitrosoderivat oxydirt wird. Darauf weist der Umstand hin, dass bei der Zersetzung des Isonitraminacetessigesters nicht, wie bei den Isonitraminfettsäuren, gefärbte Gase entweichen, sondern farblose, ihren Verhalten nach ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxydul, und wohl durch Reduction primär entstandener salpetriger Säure gebildet.

<sup>19)</sup> Hantzsch und Wild, diese Annalen **289**, 309.

Die durch die obige Gleichung ausgedrückte Zersetzungsreaction kann auch umgekehrt werden: die Isonitraminsäuren lassen sich aus ihren Spaltungsstücken, der salpetrigen Säure und den Amidoxylsäuren, wie schon früher erwähnt wurde, wieder aufbauen.

Die Amidoxylsäuren lösen sich beim Schütteln in Natriumnitritlösung auf; aus einer solchen Lösung werden nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Zusatz von Baryumchlorid, Bleiacetat u. s. w. die charakteristischen isonitraminfettsauren Salze ausgefällt.

Bei der Einwirkung saurer Reduktionsmittel wird ebenfalls die Hälfte des Stickstoffs der Isonitraminsäuren abgespalten und zwar als Ammoniak, indem ausserdem *Aminosäuren* entstehen.

Reducirt man dagegen mit Natriumamalgam, so bleibt der Zusammenhang der beiden Stickstoffatome gewahrt, und es entstehen nebeneinander *Diazo-* und *Hydrazinofettsäuren*.

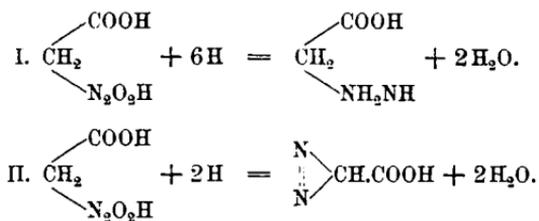
Man erhält bei der Reduction gelb gefärbte Lösungen, die beim Ansäuern oder auch beim Erwärmen für sich lebhaft Stickstoff entwickeln. Dampft man die aus der Isonitraminessigsäure durch Reduction entstehende Lösung im Vacuum ein, so krystallisirt schliesslich ein gelbes Salz von der Zusammensetzung des *diazoessigsäuren Natriums*,  $N_2=CHCOONa$ , aus<sup>20)</sup>. Dass hier wirklich das Natriumsalz der Diazoessigsäure vorliegt, wird dadurch erwiesen, dass durch Verseifen des Diazoessigesters mit Natronlauge und Eindampfen der Lösung im Vacuum ebenfalls ein gelbes Salz erhalten wird, das sich in nichts von dem durch Reduction der Isonitraminessigsäure gebildeten unterscheidet.

Die auf gleiche Weise aus den Homologen der Isonitraminessigsäure entstehenden *Diazo*fettsäuren in Gestalt ihrer Natriumsalze zu isoliren, gelang wegen deren grösserer Zersetzlichkeit nicht.

<sup>20)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 667.

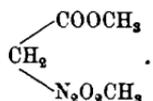
Dagegen konnten aus allen Isonitraminsäuren die entsprechenden *Hydrazinosäuren* gewonnen werden. In Gemeinschaft mit den Herren E. Hoffa<sup>21)</sup> und G. G. Longinescu<sup>22)</sup> habe ich von der Hydrazinoessigsäure an eine grössere Anzahl dieser Säuren dargestellt und untersucht.

Die Reduction der Isonitraminfettsäuren geht also nach zwei Richtungen vor sich:



Ester der Isonitraminsäuren<sup>23)</sup> lassen sich aus ihren Natriumsalzen oder rascher aus ihren Silbersalzen mittelst Alkyljodiden darstellen.

Aus der Isonitraminessigsäure entsteht durch Methylierung ein farbloser, krystallisirender Ester der Formel



Geht man bei der Esterificirung vom Silbersalz aus, so ist diesem Ester ein isomerer, nicht krystallisirender beigemischt, dessen Anwesenheit sich durch charakteristische Reactionen documentirt.

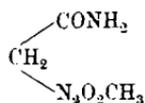
<sup>21)</sup> W. Traube und E. Hoffa, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2729.

<sup>22)</sup> W. Traube und G. G. Longinescu, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 670.

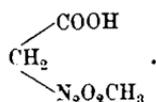
<sup>23)</sup> Die Versuche über die Alkylierung der Isonitraminfettsäuren sind von Herrn H. Sielaff ausgeführt. Sie sind zwar noch nicht abgeschlossen; da sie aber im Zusammenhange mit anderen in dieser Abhandlung berührten Fragen stehen, so theile ich die bisher erhaltenen Ergebnisse kurz mit.

Dieser Ester wird im Gegensatz zu seinem Isomeren von Alkalien total und zwar unter heftiger Gasentwicklung zersetzt; auch Ammoniak zersetzt ihn<sup>24)</sup>, indem die Flüssigkeit sich intensiv fuchsinroth färbt.

Der krystallisirende Ester dagegen wird von Ammoniak in ein Amid der Zusammensetzung



übergeführt. Bei der Verseifung durch Alkalien entstehen Salze der gegen Säuren, wie Alkalien recht beständigen *Methylisonitraminessigsäure*,



Die Homologen dieser Säure entstehen auf die gleiche Weise aus den höheren Isonitraminsäuren, und auch durch Anwendung anderer Alkyljodide lassen sich entsprechende Verbindungen gewinnen.

Diese Alkylisonitraminsäuren unterscheiden sich von den Isonitraminsäuren in charakteristischer Weise unter Anderem auch dadurch, dass sie keine in Wasser schwer löslichen Salze bilden, während umgekehrt bei den Isonitraminfettsäuren gewöhnlich nur die Alkalisalze leicht löslich sind.

Dass in den alkylirten Säuren das Alkyl nicht am Stickstoff, sondern am Sauerstoff haftet, geht daraus hervor, dass die Säuren bei der Reduction mit Natriumamalgam unter Abspaltung des Alkyls in Hydrazinosäuren übergehen.

Verbindungen, die sich in ihrer Zusammensetzung dem Isonitraminacetessigester und den Isonitraminfettsäuren anschliessen, sofern sie nur *eine* Gruppe  $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$  enthalten, sind

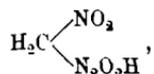
<sup>24)</sup> Vergl. die weiter unten beschriebenen isomeren Ester des Methylendiisonitramins.

wahrscheinlich die Körper, die bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Acetbernsteinsäureester, Benzoylessigester und Cyanessigester entstehen. Mit aller Sicherheit liess sich dies indessen nicht erweisen, da keine Methode gefunden wurde, sie in analysenreinem Zustande zu gewinnen.

Gut charakterisirte Isonitramine vom Typus der Isonitraminsäuren habe ich zunächst nur aus den Nitroparaffinen erhalten.

Fügt man zu der alkoholischen Lösung eines aliphatischen primären Nitrokörpers einen Ueberschuss von Natriumäthylat, so nehmen die hierbei sich ausscheidenden Natriumsalze der Nitroverbindungen mit grosser Energie und unter lebhafter Erwärmung Stickoxyd auf und gehen in die Natriumsalze der *Nitroalkylisonitramine* über. Die letzteren sind zweibasische Säuren; sie enthalten zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome.

Das Anfangsglied der Reihe, das Nitromethylisonitramin,



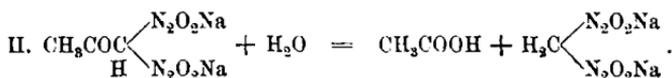
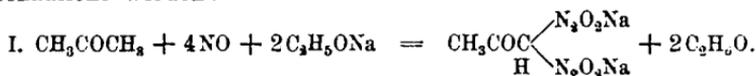
ist das unbeständigste. Von keinem seiner Salze konnten stimmende Analysenzahlen erhalten werden. Dagegen bilden seine Homologen zum Theil sehr gut krystallisirende und beständige Salze.

Beim Behandeln mit Mineralsäuren werden die Verbindungen in *Nitrolsäuren* übergeführt unter Entwicklung von Stickstoffoxyden; durch Reduction konnten ausser Ammoniak fassbare Producte nicht erhalten werden.

Ich habe weiterhin die Einwirkung des Stickoxyds auf Ketone und Diketone bei Gegenwart von Natriumäthylat untersucht.

Die Einwirkung des Stickoxydgases auf das einfachste Keton, das Aceton, führt zur Ersetzung *zweier* Wasserstoffatome durch zwei  $\text{N}_2\text{O}_3\text{H}$ . Diese Substitution findet in *einem* Methyl statt, was daraus folgt, dass das primäre, nicht rein darstellbare Reactionsproduct in Wasser gelöst in Essigsäure einerseits und

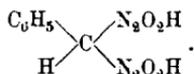
in die Verbindung  $\text{H}_2\text{C}(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2$  andererseits zerfällt. Die Entstehung dieses von mir schon früher beschriebenen *Methylen-diisonitramins*<sup>25)</sup> kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:



Das nächste Homologe, das *Aethylidendiisonitramin*, entsteht bei der Einwirkung von Stickoxyd auf eine alkoholische, mit Natriumäthylat versetzte Lösung von Diäthylketon und Zersetzen des primär gebildeten Reactionsproductes durch Wasser, wobei gleichzeitig Propionsäure gebildet wird.

In analoger Weise kann aus Dipropylketon das *Propylidendiisonitramin* gewonnen werden.

Lässt man Stickoxyd auf Methyläthylketon und Methylpropylketon einwirken, so erhält man gleichfalls Aethyliden- resp. Propylidendiisonitramin und keine Spur von Methylen-diisonitramin, und dem entsprechend entsteht aus Methylbenzylketon ausschliesslich *Benzylidendiisonitramin*,



Sind also in einfachen Ketonen dem Carbonyl ein Methyl und ein Methylen benachbart, so tritt das Stickoxyd in das Methylen ein.

Es muss hierbei hervorgehoben werden, dass bei allen diesen Reactionen nie die Entstehung von Körpern mit nur einem  $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$  beobachtet wurde; vom Beginn der Reaction an tritt sofort die Bildung der Diisonitramine ein.

Andererseits ist zu bemerken, dass bei den Reactionen, aus denen Verbindungen mit zwei Isonitramingruppen hervorgehen, das Stickoxyd stets mit merklich grösserer Energie ver-

<sup>25)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1509 und 3291.

schluckt wird, wie von den Körpern, die von Stickoxyd nur in einfache Isonitramine übergeführt werden.

Ist in Monoketonen dem Carbonyl einerseits ein Methyl, andererseits ein Methin benachbart, wie im Mesityloxyd und dem Methylisopropylketon, so wird bei der Stickoxydreaction das Methyl angegriffen und es entsteht wieder Methylendiisonitramin.

Das Stickoxyd wirkt indessen auch ein auf Phoron unter Bildung eines nicht näher untersuchten Productes; es reagirt also hier auch mit einem einfachen Keton, das auf beiden Seiten des Carbonyls nur je *ein* reactionsfähiges Wasserstoffatom besitzt, so dass in dem entstehenden Körper jedenfalls ein einfaches Isonitramin vorliegen muss.

Methylendiisonitramin wurde ferner aus dem *Acetophenon* unter Abspaltung des Benzoyls, sowie endlich aus dem *Dimethylacetessigester* erhalten. Die letztere Bildungsweise ist bemerkenswerth, insofern Acetessigester und Monoalkylacetessigester nie Methylendiisonitramin, sondern lediglich *einfache* Isonitramine geben, indem das Methylen bzw. das Methin mit Stickoxyd in Reaction tritt.

Dies ist auffallend, weil entsprechend dem oben Gesagten das Stickoxyd vom Dimethylacetessigester unter Bildung des Diisonitramins viel rascher und energischer absorbirt wird, als vom Acetessigester und dessen Monoalkylderivaten unter Bildung der einfachen Isonitramine.

Man hätte wohl erwarten können, dass auch beim Acetessigester in gleicher Weise wie beim Dimethylacetessigester das bei diesem so kräftig reagirende Methyl in Reaction träte und nicht das langsamer Stickoxyd aufnehmende Methylen.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den 1,3-Diketonen. Das *Benzoylacetone* wird lediglich in ein einfaches Isonitramin, das Isonitraminbenzoylacetone,  $C_6H_5.CO.CH(N_2O_2H).CO.CH_3$ , übergeführt.

Das Acetylacetone, welches ausser einem Methylen sogar zwei an Carbonyl gebundene Methyle enthält, reagirt merk-

würdiger Weise mit Stickoxyd bei gewöhnlichem Druck überhaupt in kaum merklicher Weise.

Verbindungen, welche vier Moleküle Stickoxyd aufnehmen und Diisonitramine bilden, habe ich ausserhalb der Klasse der Ketone nur zwei aufgefunden: das *Benzylcyanid* und den *Phenyllessigester*.

Ersteres geht in eine Säure der Formel  $C_6H_5C(CN)(N_2O_2H)_2$  über, die nur in ihren Salzen beständig ist; aus dem Phenyllessigester entsteht ein unbeständiges Natriumsalz, welches in wässriger Lösung durch Alkalien unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol in das, wie erwähnt, auch aus dem Methylbenzylketon darstellbare Benzylidendiisonitramin übergeht.

Worauf die Fähigkeit der betreffenden Körper zurückzuführen ist, entweder zwei oder vier Moleküle Stickoxyd aufzunehmen, lässt sich zunächst kaum feststellen. Bald überwiegt, wie das Beispiel der 1,3-Diketone und 1,3-Diketon-säureester zeigt, die Tendenz zur Bildung einfacher Isonitramine, bald ist die Neigung zur Bildung eines Diisonitramins stärker, wie aus dem Verhalten des Mesityloxyds und Methylisopropylketons ersichtlich ist.

Die, wie schon mehrfach erwähnt, bei der Stickoxyd-reaction aus den Ketonen primär gebildeten Natriumsalze sind in Alkohol nicht, in Wasser äusserst leicht löslich, in höchstem Grade hygroskopisch und werden zudem von Feuchtigkeit momentan verändert. Ihre Reindarstellung und die Ermittlung ihrer Zusammensetzung durch die Analyse ist deshalb unmöglich. Aus ihrem Zerfall durch Hydrolyse in eine Fettsäure einerseits, in ein Diisonitramin andererseits geht ihre Zusammensetzung indessen mit genügender Sicherheit hervor. So hatte ich dem aus dem Aceton entstehenden Reactionsproducte stets die Formel  $CH_3.CO.CH(N_2O_2Na)_2$  zuertheilt. Manche Umstände sprechen jedoch dafür, dass die Verbindung mehr Natrium enthält, als diese Formel angiebt; vielleicht in Form eines Moleküls additionell gebundenen Natriumäthylats.

Ausserdem ist jenes Reactionsproduct jedenfalls noch durch

andere Körper verunreinigt. Es werden durch das Natriumäthylat aus dem Aceton stets die bekannten Condensationsproducte erzeugt, und diese treten dann mit dem Stickoxyd ebenfalls in Reaction. Aehnliche Verhältnisse dürften auch bei den anderen Ketonen obwalten.

Zur Gewinnung der Diisonitramine aus jenen unbeständigen Natriumverbindungen kann man in allen Fällen in der Weise verfahren, dass man die mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösungen mit Bleiacetat fällt, wobei sich die bei allen Diisonitraminen unlöslichen Bleisalze abscheiden.

Nimmt man diese Fällung mit salpetersaurem Blei vor, so ist in der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit stets die Gegenwart von Essigsäure, resp. der anderen Säure nachzuweisen, die neben dem Diisonitramin bei dem Zerfall jenes primären Reactionsproductes entsteht.

Das Methylendiisonitramin ist das bei weitem beständigste der Körperklasse. Auch im freien Zustande hält es sich in wässriger Lösung eine Zeit lang unverändert; isoliren lässt es sich aus der Flüssigkeit indessen nicht.

Es ist eine starke Säure, deren normale Salze zwei Aequivalente Metall enthalten.

Auch saure Salze sind darstellbar, z. B. das charakteristische, in Wasser schwer lösliche, primäre Kaliumsalz der Zusammensetzung  $\text{CH}_2(\text{N}_2\text{O}_2\text{K})\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$ . Mit Ammoniak und organischen Basen bildet die Säure ebenfalls gut krystallisirende Salze.

Von den Homologen sind gewöhnlich nur die Salze mit Blei, Baryum oder Calcium krystallisirt zu erhalten; doch sind dieselben viel zersetzlicher, wie die entsprechenden Verbindungen des Methylenderivates.

Dagegen kann man durch Esterificirung *alle* diese Diisonitramine in sehr beständige und gut charakterisirte Verbindungen überführen.

Die Silbersalze der Diisonitramine sind durch die grosse Leichtigkeit ausgezeichnet, mit der sie sich mit Alkyljodiden

umsetzen. Es ist gleichgültig, ob man sie in Aether, Alkohol oder Wasser suspendirt der Einwirkung des Jodids aussetzt; die Umsetzung tritt in allen Fällen rasch und unter Erwärmung ein.

Hierbei resultiren aus den rein aliphatischen Diisonitraminen zwei isomere Ester, die als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ester unterschieden werden sollen. Die farblosen  $\alpha$ -Ester krystallisiren immer gut, in manchen Fällen sind sie durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; von den gelben  $\beta$ -Estern konnte dagegen nur der Methylester des Methylendiisonitramins krystallisirt erhalten werden. Er hat, wie auch der isomere farblose Ester, die Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{C}(\text{N}_2\text{O}_2\text{CH}_3)_2$ .

Die als Hauptproduct der Alkyilirung auftretenden farblosen Ester sind sehr beständige Substanzen. Sie werden durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien nicht im mindesten verändert. Ebenso wenig wirken concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure, noch auch Brom selbst bei  $100^\circ$  auf sie ein.

Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht aus ihnen neben Aldehyd und geringen Mengen Ammoniak nur *Hydrazin* und kein Alkylhydrazin, woraus folgt, dass in ihnen Sauerstoffester vorliegen, sie sind Analoga der oben besprochenen Alkylisonitraminsäuren.

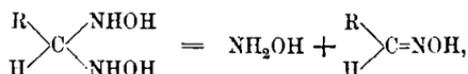
Die gelben  $\beta$ -Ester sind charakterisirt durch ihr auffälliges Verhalten gegenüber Ammoniak und Alkalien, von denen sie sogleich unter starker Erhitzung und stürmischer Gasentwicklung total zersetzt werden. Gegen Säuren sind sie etwas beständiger. Doch werden sie auch durch diese, wie auch schon beim anhaltenden Kochen mit Wasser zersetzt. In flüssigem Zustande besitzen sie im Gegensatz zu den geruchlosen  $\alpha$ -Estern einen eigenthümlichen, entfernt an unterchlorige Säure erinnernden Geruch.

Ueber die weiteren Umwandlungen der Diisonitramine selbst hat sich Folgendes ergeben:

Mineralsäuren zersetzen sie, zumal beim Erwärmen, unter Entwicklung gefärbter, gasförmiger Stickstoffoxyde. Als weitere

Producte treten auf, bei den aus Ketonen stammenden Diisouitraminen, Hydroxylamin und ein Aldehyd.

Der Mechanismus der Reaction ist wohl folgender: Es werden zunächst aus den beiden  $N_2O_2H$  zwei Moleküle salpetrige Säure abgespalten und Dihydroxylamine der Formel  $RHC(NHOH)_2$  gebildet. Diese sind nicht existenzfähig, sondern zerfallen sogleich in Hydroxylamin und ein Aldoxim,



das dann seinerseits von der Mineralsäure weiter in Hydroxylamin und Aldehyd zerlegt wird.

Für die Annahme, dass Oximidverbindungen als Zwischenproducte bei dieser Zersetzungsreaction auftreten, spricht, dass das aus dem Benzylcyanid entstehende Diisouitramin schon von verdünnter Essigsäure in der Kälte unter Entwicklung salpetriger Dämpfe glatt in *Isonitrosobenzylcyanid* übergeführt wird, das sich sofort krystallinisch aus der Flüssigkeit abscheidet.

Durch Reduction mit Natriumamalgam wird der Stickstoff der Diisouitramine nur zum kleineren Theile in Hydrazin übergeführt, während die Bildung dieses Körpers bei Anwendung der  $\alpha$ -Ester, wie schon gesagt, fast *quantitativ* erfolgt.

Das Auftreten von Hydrazin erklärt man am besten mit der Annahme, dass sich zunächst eine Dihydrazinverbindung bildet, aus dem Methylendiisouitramin z. B. ein Körper der Zusammensetzung  $H_2C(NHNH_2)_2$ . Derartige Verbindungen zersetzen sich jedoch sofort unter Aufnahme von Wasser in Hydrazin und Aldehyd, wobei als Zwischenproduct vielleicht ein Hydrizon entsteht.

Das Auftreten von Aldehyden bei der fraglichen Reaction macht sich auch immer bemerkbar; in besonders auffallender Weise bei der Reduction des Benzylendiisouitramins. Hier scheidet sich schon während der Reduction der gebildete Benzaldehyd in Verbindung mit dem gleichfalls entstehenden Hydrazin als *Benzalazin* ab.

Neben Hydrazin entstehen bei der Reduction der Diisonitraminsalze stets noch andere stickstoffhaltige Substanzen, die unzweifelhaft den Charakter von *Diazoverbindungen* zeigen.

Das Auftreten derartiger Körper war bei der in Rede stehenden Reaction ja auch von vornherein zu erwarten, nachdem ich ihre Entstehung bei der Reduction anderer Isonitramine beobachtet und insbesondere den ziemlich glatten Uebergang der Isonitraminessigsäure in Diazoessigsäure aufgefunden hatte.

Die mit Natriumamalgam reducirten Lösungen der Diisonitraminkohlenwasserstoffe zeigen beim Behandeln mit Säuren, selbst Kohlensäure, sowie auch beim Erwärmen für sich stürmische Stickstoffentwicklung. Diese wird veranlasst durch Verbindungen, die man nach einer im experimentellen Theile dieser Abhandlung angegebenen Methode isoliren kann, und zwar in Form sehr zersetzlicher Bleisalze; das beständigste von ihnen ist noch das aus dem Methylendiisonitramin zu erhaltende, welches sich wenigstens unverändert aufbewahren lässt. Beim Erwärmen mit Wasser, selbst wenn Alkali zugegen ist, zersetzt es sich indessen unter lebhafter Stickstoffentwicklung und Bildung von Formaldehyd. Dieselbe Zersetzung erleidet es bei gewöhnlicher Temperatur durch Säuren. Die hierbei entwickelte Stickstoffmenge ist annähernd so gross, wie die bei der Stickstoffbestimmung nach der Dumas'schen Methode gefundene.

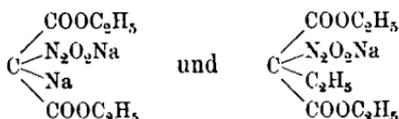
Die Bleiverbindungen, die aus den homologen Diisonitraminen nach gleicher Methode dargestellt werden, zersetzen sich unter Bildung von Stickstoff und Aldehyd schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Liegen an der Luft.

Die Natur dieser eigenthümlichen Substanzen aufzuklären, ist mir trotz vielfacher Bemühungen nicht gelungen; doch werden die dahin zielenden Versuche fortgesetzt.

Zum Schlusse dieses einleitenden Theiles muss ich noch der bei der Stickoxydreaction aus dem Natriummalonsäureester ent-

stehenden Verbindungen gedenken, über die ich früher an anderer Stelle schon berichtet habe <sup>26)</sup>.

Die Einwirkung des Stickoxyds auf den Natriummalonsäureester und Natriumäthylmalonsäureester erfolgt jedenfalls in normaler Weise unter Bildung einfacher Isonitramine, so dass den bei der Reaction sich ausscheidenden, unbeständigen und hyroskopischen Natriumsalzen die Formeln



zukommen.

Wenn dies auch wegen der Zersetzlichkeit der Verbindungen nicht direct durch die Analyse nachzuweisen war, so geht es doch mit Sicherheit daraus hervor, dass beim Verseifen mit wässriger Natronlauge aus diesen Salzen unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol Isonitraminessigsäure und Isonitraminbuttersäure gebildet werden.

Der Natriumisonitraminmalonsäureester resp. die durch Verseifen aus ihm zunächst gebildete Isonitraminmalonsäure erleidet indessen theilweise noch eine andere Umwandlung; sie spaltet nicht Kohlensäure ab, sondern Wasser. Man erhält prachtvoll krystallisirende, beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit detonirende Salze; zunächst ein in langen, seideglänzenden Nadeln sich ausscheidendes Natriumalz.

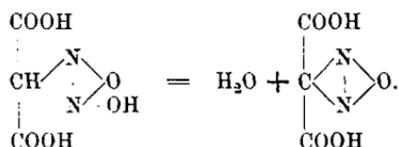
Diese Salze enthalten nun nicht, wie bei gleichzeitiger Anwesenheit zweier Carboxyle und einem  $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$  zu erwarten gewesen wäre, drei Aequivalente Metall, sondern nur zwei.

Ausserdem enthalten die Salze, soweit sie untersucht wurden, Krystallwasser, das sich jedoch durch gelindes Erhitzen ohne weitere Zersetzung der Körper austreiben lässt. Die dann resultirenden wasserfreien, höchst explosiven Salze, die vielfach analysirt wurden und die beim Umkrystallisiren immer wieder in die krystallwasserhaltigen übergingen, enthalten *keinen Wasserstoff* mehr.

<sup>26)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1789.

Das Natriumsalz hat die Zusammensetzung  $N_2O.C(COONa)_2$ , das Baryumsalz  $N_2O.C(COO)_2Ba$ . Die Säure dieser Salze enthält also die Elemente eines Moleküls Wasser weniger, als die bei der Verseifung des Isonitraminmalonsäureesters zunächst entstehende Isonitraminmalonsäure,  $HC(N_2O_2H)(CO_2H)_2$ . Eine Abspaltung von Wasser aus dieser letzteren Säure kann nun in verschiedener Weise erfolgen. Aus dem Verhalten der neuen Säure, insbesondere aus ihrer Beständigkeit gegen wässriges Alkali selbst bei erhöhter Temperatur, geht indessen mit Gewissheit hervor, dass ein Carboxyl bei dieser Anhydrisirung nicht betheiligt sein kann.

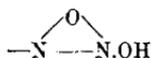
Als einzig zulässige Erklärung bleibt die früher schon von mir gemachte Annahme übrig, dass die Abspaltung des Wassers unter Betheiligung des  $N_2O_2H$  einerseits und des dem Methin des Malonsäureesters angehörenden Wasserstoffatoms andererseits erfolgt, entsprechend der Gleichung:



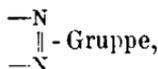
Ich habe das neue stickstoffhaltige Substitutionsproduct der Malonsäure als *Oxazomalonsäure* bezeichnet. Die Entstehung der in der Verbindung anzunehmenden zweiwerthigen, an ein Kohlenstoffatom gebundenen Gruppe



aus der ursprünglich vorhandenen



ist an die Seite zu setzen der Bildung der in den aliphatischen Diazokörpern vorkommenden



die jedenfalls in analoger Weise aus zuvor gebildetem Diazohydrat der Formel  $\text{---N=NOH}$  hervorgegangen ist.

## Experimenteller Theil.

### Ueber die Darstellung der Isonitramine.

Die Darstellung der Isonitramine ist in allen Fällen im Grossen und Ganzen die gleiche. Nur die Menge des jedes Mal bei der Stickoxydreaction hinzuzufügenden Natriumäthylates wechselt je nach der Art der bei der Reaction zur Verwendung kommenden bezw. sich bildenden Körper.

Ich habe meist folgende Versuchsanordnung innegehalten:

Das Stickoxyd wird in üblicher Weise aus Kupfer und verdünnter Salpetersäure, und zwar aus einem Kipp'schen Apparate, entwickelt, da dieser eine bequeme Regulirung des Gasstromes gestattet.

Zur Aufnahme der mit dem Stickoxyd in Berührung zu bringenden Lösungen dient eine enghalsige Flasche von etwa zwei Litern Rauminhalt, die durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen geschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht ein Rohr, das bis fast auf den Boden des Gefässes reicht und der Zuführung des Stickoxyds dient, durch die andere ist ein rechtwinklig gebogenes Ableitungsrohr geführt.

Das Gefäss wird zuerst mit Stickoxyd gefüllt, und dann die der Wirkung des Gases auszusetzende Flüssigkeit hineingegeben. Diese besteht aus sechs- bis achtprocentigen, absolut alkoholischen Lösungen der betreffenden Verbindungen, zu denen dann noch die Lösung des nothwendigen Natriumäthylates gefügt wird.

Das Ableitungsrohr wird sodann durch Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen, und der Hahn des Stickoxydentwicklers völlig geöffnet. Die Flüssigkeit steht dann unter dem im Kipp'schen Apparate herrschenden geringen Ueberdruck, und es kann nur soviel Gas in das Absorptionsgefäss hineingelangen, als von der Flüssigkeit aufgenommen wird. Das dem Kipp'schen Apparate entströmende Gas geht zuerst durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche und darauf durch einen mit Natronkalk beschickten Trockenapparat. An der Stärke des

die Waschflasche passirenden Gasstromes kann man die Lebhaftigkeit der Aufnahme des Stickoxyds von seiten des reagirenden Körpers beobachten.

Ist die Flüssigkeit im Absorptionsgefässe in Ruhe, so ist der Gasstrom verhältnissmässig nicht sehr stark; schüttelt man dasselbe jedoch andauernd um und bringt dadurch die Flüssigkeit in innigere Berührung mit dem Stickoxydgas, so wird die Geschwindigkeit der Absorption ungemein gesteigert, was sogleich durch die Verstärkung des die Waschflasche passirenden Gasstromes kenntlich wird. Die Absorption ist dann stets von lebhafter Wärmeentwicklung begleitet.

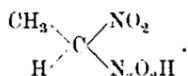
Um ein andauerndes Schütteln des Absorptionsgefässes zu bewirken, habe ich mich eines durch einen Motor getriebenen Schüttelapparates bedient. Das Gefäss wird an der Schüttelmaschine befestigt, und man kann dann die Reaction ohne weitere Beaufsichtigung sich vollenden lassen.

Es ist jedoch zu beachten, dass das Kupfer aus der Salpetersäure nicht unbeträchtliche Mengen auch von *Stickoxydul* entwickelt, die nicht von dem reagirenden Körper aufgenommen werden, sich deshalb im Reactionsgefässe ansammeln und die Absorption des Stickoxyds beeinträchtigen. Von Zeit zu Zeit muss man daher den Quetschhahn öffnen und einen lebhaften Strom frischen Stickoxydgases durch den ganzen Apparat streichen lassen zur Austreibung des Stickoxyduls.

Das Ende der Reaction kennzeichnet sich dadurch, dass auch nach dem Durchleiten frischen Stickoxydgases keine oder doch nur mehr sehr langsame Aufnahme stattfindet.

### Ueber die Einwirkung des Stickoxyds auf Nitroparaffine.

*Nitroäthylisonitramin,*



Die Nitroparaffine nehmen im freien Zustande nicht und auch als Natriumsalze nur sehr langsam Stickoxyd auf. Um eine lebhafte Einwirkung zu erzielen, muss man zu den in ab-

solutem Alkohol suspendirten Natriumsalzen noch ein weiteres Molekül Natriumäthylat hinzufügen.

Man verfährt am einfachsten in der Weise, dass man von vornherein die absolut alkoholischen Lösungen der Nitroparaffine mit zwei Molekülen Natriumäthylat vermischt und dann der Einwirkung des Stickoxyds in dem oben beschriebenen Apparate aussetzt.

Die dicken, voluminösen Massen der Natriumsalze der Nitrokörper verwandeln sich dann allmählich in feinkörnige, pulvrige Niederschläge.

Das so aus dem Natriumnitromethan entstehende, hygroskopische, im trocknen Zustande beim Erhitzen sehr heftig explodirende Natriumsalz ist nicht rein zu erhalten; ebenso wenig ein anderes Salz der demselben zu Grunde liegenden neuen Säure.

Im Gegensatz zu den meisten Gliedern der Körperklasse zersetzt sich das aus dem Nitromethan entstehende Isonitramin in wässriger Lösung selbst bei Gegenwart von Alkali freiwillig unter Gasentwicklung.

Ueber seine Zusammensetzung kann indessen nach den bei seinen Homologen erhaltenen Untersuchungsergebnissen kein Zweifel obwalten.

Weit beständiger ist das nächste Homologe des Körpers, das aus dem Nitroäthan dargestellte Nitroäthylisonitramin.

Das Natriumsalz zwar ist zerfliesslich, doch lassen sich aus ihm andere beständige und gut krystallisirende Salze erhalten.

Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Calciumchlorid keinen, mit Baryumchlorid und ebenso mit Bleiacetat einen farblosen Niederschlag, Kupfersulfat bewirkt eine grüne, Silbernitrat eine weisse, sich sehr bald schwärzende Fällung.

Zur Analyse wurde das Baryumsalz gewählt. Um es rein darzustellen, lässt man eine wässrige Lösung des Natriumsalzes in eine heisse Lösung von Baryumhydrat unter Umschütteln einfließen. Alsbald beginnt von den Wandungen des Gefässes

aus das Barytsalz in kleinen, farblosen Täfelchen zu krystallisiren, die sich schliesslich als schwerer Niederschlag auf den Boden des Gefässes absetzen. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag mehrmals mit heissem Wasser aufgeschwemmt und dieses nach dem Absitzen des Niederschlages wieder entfernt.

Man wiederholt diese Operationen noch einigemal, indem man, um gebildetes Baryumcarbonat zu lösen, einige Tropfen verdünnter Essigsäure zusetzt, filtrirt ab, wäscht den Niederschlag mit Alkohol und trocknet im Exsiccator über Schwefelsäure.

0,2669 g gaben 0,0907  $\text{CO}_2$  und 0,0334  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1418 g „ 19,6 ccm Stickgas bei 23° und 764 mm Druck.

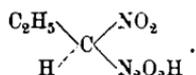
0,2603 g „ 0,2234  $\text{BaSO}_4$ .

	Berechnet	Gefunden
C	8,88	9,25
H	1,11	1,32
N	15,55	15,66
Ba	50,74	50,47

Das Baryumsalz ist in Wasser fast unlöslich; es verträgt in wässriger Suspension selbst längeres Erwärmen, ohne sich zu zersetzen. In trockenem Zustande explodirt es beim Erhitzen unter glänzender Lichterscheinung.

Mineralsäuren zersetzen es gleich allen anderen Salzen der Säure unter heftiger Entwicklung von Stickstoffoxyden. Schüttelt man eine so behandelte Lösung mit Aether aus, so färbt sich dieser zunächst tief grün. Die Färbung verschwindet jedoch bald und nach dem Verdunsten des Aethers bleiben Krystalle zurück, die sich durch ihren brennend süssen Geschmack, durch ihren bei 81° gefundenen Schmelzpunkt, sowie durch die charakteristische Rothfärbung mit Alkalien als *Aethylnitrolsäure* zu erkennen gaben.

Durch Reduction des Isonitramins mit Natriumamalgam konnten ausser Ammoniak fassbare Producte nicht erhalten werden. Es scheint eine sehr zersetzliche Diazoverbindung dabei gebildet zu werden.

*Nitropropylisonitramin,*

Das Nitropropan gehört zu den wenigen Verbindungen, die bei der Behandlung mit Stickoxyd und Natriumäthylat ein nicht zerfliessliches Natriumsalz liefern. Dieses ist in Wasser leicht löslich, unlöslich dagegen in Alkohol. Es kann daher durch Auflösen in wenig Wasser und vorsichtiges Ausfällen mit Alkohol in Gestalt feiner Nadelchen rein erhalten werden. So bereitet enthält es ein halbes Molekül Krystallwasser, das ohne weitere Zersetzung der Substanz nicht zu entfernen ist.

0,2330 g gaben 0,1522 CO<sub>2</sub> und 0,0653 H<sub>2</sub>O.

0,1043 g „ 18,9 cem Stickgas bei 21° und 758 mm Druck.

0,1839 g „ 0,1078 NaCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> + ½ H <sub>2</sub> O	
C	17,82	17,81
H	2,97	3,11
N	20,79	20,57
Na	22,77	22,84

Das Natriumsalz kann mit Wasser erwärmt werden, ohne dass es sich bald merklich verändert; mit Mineralsäuren erhitzt, spaltet es sogleich Stickstoffoxyde ab, um in Propylnitrosäure überzugehen.

Seine wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen anfangs farblosen, sich bald schwärzenden Niederschlag. Kupfersulfat erzeugt eine voluminöse, grüne, Bleiacetat und Baryumchlorid eine farblose Fällung. Auf Zusatz von Calciumchlorid bleibt die Lösung zunächst klar; beim Erwärmen erfolgt Ausscheidung eines farblosen Niederschlages.

Sämmtliche Salze des Nitropropylisonitramins explodiren heftig beim Erhitzen.



äthylatlösung hinzu, damit während der Einwirkungsdauer des Stickoxyds nicht zu viel Aceton durch das Natriumalkoholat condensirt wird. Auch unterbricht man die Reaction, bevor die Absorption des Stickoxyds völlig aufgehört hat, da sich sonst dem Reactionsproducte in grösserer Menge die bei der Einwirkung des Stickoxyds auf die Acetoncondensationsproducte entstehenden Körper beimischen könnten.

Das Product aus Aceton ist ein gelbliches, sehr hygroskopisches, in trockenem Zustande leicht verstäubendes, explosives Pulver. Von Wasser wird es in Essigsäure und Methylen-diisonitramin gespalten. Man gewinnt dieses in Gestalt seines Natriumsalzes auf folgende Weise:

Man löst jenes hygroskopische erste Natriumsalz in wenig Wasser, säuert mit Essigsäure an, erwärmt auf dem Wasserbade und versetzt mit Alkohol. Das Natriumsalz des Methylen-diisonitramins scheidet sich dann in harten Krystallen ab und zwar nahezu quantitativ und fast völlig rein. Das essigsaurer Natron bleibt in dem warmen, verdünnten Alkohol gelöst.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das Salz der stickstoffhaltigen Säure völlig rein. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels kann man sehr grosse, prachtvoll ausgebildete, wasserhelle Krystalle gewinnen.

Das Salz enthält ein Molekül Krystallwasser, welches es weder im Exsiccator über Schwefelsäure, noch auch beim Erhitzen auf 180° abgibt.

0,2469 g gaben 0,0584 CO<sub>2</sub> und 0,0502 H<sub>2</sub>O.

0,1207 g „ 29,8 ccm Stickgas bei 22° und 761 mm Druck.

0,2606 g „ 0,1527 NaCl.

	Berechnet für	Gefunden
	CH <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	
C	6,06	6,45
H	2,02	2,25
N	28,28	28,00
Na	23,23	23,10

Die nachstehenden krystallographischen Messungen des Natriumsalzes und einiger anderer weiterhin beschriebenen Ver-

bindungen verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. Hermann Traube, der über dieselben an anderer Stelle ausführlicher berichten wird.

„Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0,5832 : 1 : 0,3536$ .

Beobachtete Formen:

OP (001),  $\sim P$  (110),  $\sim \bar{P}\infty$  (010),  $\bar{P}\infty$  (101), P (111),  
bisweilen  $\sim \bar{P}^{3/2}$  (230).

	Gemessen:	Berechnet:
110 : $\bar{1}\bar{1}0$	60° 30'	—
101 : 001	31° 14'	—
101 : 110	63° 12'	63° 25'
111 : 001	54° 30'	54° 28' $\frac{1}{2}$ '
111 : 101	—	26° 50'
110 : 230	18° 44'	18° 34'
230 : 010	41° 10'	41° 11'

Die Krystalle sind in der Richtung der Verticalaxe verlängert und besitzen häufig ein hexagonales Aussehen. Ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel (010), Ebene der optischen Axen ist  $ab$ , a erste Mittellinie, negative Doppelbrechung.“

Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Calciumchlorid, Baryumchlorid, mit Bleiacetat, Silbernitrat und Kupfersulfat Fällungen. Die Niederschläge des Calcium-, Baryum- und Bleisalzes sind im Moment der Ausfällung amorph und voluminös. Beim Stehen mit der Flüssigkeit, rascher beim Erwärmen damit, werden sie dicht und krystallinisch.

Die in Wasser unlöslichen Salze der Säure lösen sich auch nicht in Essigsäure.

Das *Baryumsalz* wird durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in kleinen, glänzenden Krystallen gewonnen, die drei Moleküle Krystallwasser enthalten.

0,2526 g gaben 0,0348 CO<sub>2</sub> und 0,0605 H<sub>2</sub>O.

0,1497 g „ 23,0 ccm Stickgas bei 21° und 760 mm Druck.

0,1860 g „ 0,1344 BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{CH}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$	
C	3,69	3,72
H	2,46	2,66
N	16,61	17,31
Ba	42,16	42,49

Das Krystallwasser entweicht vollständig bei 120—130°.

0,2452 g verloren 0,0401 g.

	Berechnet für	Gefunden
	3 Mol. $\text{H}_2\text{O}$	
$\text{H}_2\text{O}$	16,61	16,39

Die getrocknete Verbindung hat die Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{CN}_4\text{O}_4\text{Ba}$ .

0,2620 g gaben 0,0432  $\text{CO}_2$  und 0,0288  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1254 g „ 22,9 ccm Stickgas bei 22° und 759 mm Druck.

0,2071 g „ 0,1770  $\text{BaSO}_4$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{CH}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Ba}$	
C	4,43	4,49
H	0,74	1,22
N	20,66	20,69
Ba	50,56	50,29

Das *Bleisalz* krystallisirt wasserfrei.

0,2153 g gaben 0,1911  $\text{PbSO}_4$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{CH}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pb}$	
Pb	60,59	60,61

Alle Salze sind explosiv. Die wasserfreien detoniren beim Erhitzen heftig; die krystallwasserhaltigen werden beim raschen Erhitzen unter gelinder Verpuffung umhergestreut.

Will man das Methylendiisonitramin aus den anderen, ausser dem Aceton oben erwähnten Verbindungen darstellen, so verfährt man in der Weise, dass man die bei der Stickoxydreaction entstehenden Natriumsalze in Wasser löst und nach dem Ansäuern mit Essigsäure das Diisonitramin als Baryumsalz oder noch besser als in Wasser ganz unlösliches Bleisalz ausfällt.

Aus dem Stickoxydadditionsproducte des Dimethylacetessigesters entsteht bei dieser Verarbeitung intermediär die Methylendiisonitramincarbonsäure,  $\text{HC}(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2\text{CO}_2\text{H}$ . Diese verliert indessen sehr leicht Kohlensäure, so dass weder die Säure noch deren Salze völlig rein gewonnen werden konnten.

Man kann bei der Darstellung des Methylendiisonitramins aus Aceton die alkoholische Natriumäthylatlösung durch eine alkoholische Lösung von Natriumhydrat ersetzen. Die Reaction geht ebenso rasch von statten, nur ist das Reactionsproduct etwas dunkler gefärbt.

Wendet man zur Darstellung alkoholisches Kali an, so resultirt ein dunkelgelber, klebriger, an den Wandungen des Gefäßes haftender Niederschlag, der sich gut zur Gewinnung des *primären Kaliumsalzes* des Methylendiisonitramins eignet. Man braucht ihn nur in kalte, verdünnte Essigsäure einzutragen, die ihn unter Abscheidung des farblosen Kalisalzes zersetzt.

Dieses ist in Wasser ziemlich schwer löslich; zur Reinigung fällt man es aus seiner wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol.

0,3163 g gaben 0,0816  $\text{CO}_2$  und 0,0553  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1320 g „ 37,8 ccm Stickgas bei 23° und 756 mm Druck.

0,2378 g „ 0,1005 KCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{CH}_3\text{N}_4\text{O}_4\text{K}$	
C	6,89	7,03
H	1,72	1,94
N	32,18	32,11
K	22,41	22,08

Das Salz verändert sich weder in trockenem Zustande, noch in kalter, wässriger Lösung; erwärmt man jedoch diese Lösung, so beginnt eine stürmische Entwicklung salpetriger Dämpfe. Die neutralen Salze der Säure werden im Gegensatze hierzu auch beim Kochen in wässriger Lösung nicht im mindesten angegriffen.

Eine wässrige Lösung des *freien Methylendiisonitramins* erhält man durch Zersetzen des in Wasser suspendirten Blei-

salzes vermittelt Schwefelwasserstoffs. Isoliren lässt sich die Verbindung aus der Flüssigkeit in dessen weder durch Ausäthern, noch auch durch Abdampfen im Vacuum.

Neutralisirt man die Lösung der freien Säure mit Ammoniak, so hinterbleibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels das bei 157° schmelzende *Ammoniumsalz*.

Das in Wasser schwer lösliche, charakteristische *Anilinsalz* krystallisirt auf Zusatz von Anilinchlorhydrat zu einer Lösung eines Methylendiisonitraminsalzes aus.

*Dimethylester*,  $H_2C(N_2O_2CH_3)_2$ . Während das Natriumsalz des Methylendiisonitramins mit Jodmethyl sich kaum umsetzt, reagirt das Silbersalz damit in sehr energischer Weise.

Es entstehen hierbei, wie schon in der Einleitung angegeben wurde, zwei isomere Methylester.

Zur Gewinnung des  $\alpha$ -Esters wendet man am besten eine alkoholische Lösung von Methyljodid an. Man fällt aus einer ziemlich verdünnten Lösung des Natriumsalzes des Diisonitramins durch Zusatz der äquivalenten Menge Silbernitrats das Silbersalz aus. Der sehr voluminöse, farblose, wenig lichtempfindliche Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und schliesslich mit Alkohol gewaschen, noch feucht in absolutem Alkohol suspendirt und hierzu etwas mehr wie die berechnete Menge Jodmethyl zugefügt. Unter spontaner Erwärmung tritt die Reaction ein und im Verlaufe einiger Stunden ist die Umsetzung vollendet.

Man filtrirt vom Jodsilber ab und verdampft die erhaltene, gelb gefärbte, alkoholische Lösung auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt hierbei ein Oel, welches nach einiger Zeit freiwillig, rascher beim Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol erhält man den  $\alpha$ -Ester rein, vom Schmelzp. 134°.

Dem Jodsilber haften stets noch beträchtliche Mengen des Esters an, die durch Ausziehen mit heissem Alkohol gewonnen werden können.

0,2246 g gaben 0,1833  $CO_2$  und 0,1022  $H_2O$ .

0,1514 g „ 44 ccm Stickgas bei 13° und 753 mm Druck.

S\*

	Berechnet für $C_8H_8N_4O_4$	Gefunden
C	21,95	22,25
H	4,89	5,05
N	34,14	34,02

„Krystallsystem: Rhombisch hemimorph.

$$a : b : c = 0,4550 : 1 : 1,0618.$$

Beobachtete Formen:

$P(111)$ ,  $\bar{P}\infty(011)$ ,  $\infty\bar{P}\infty(010)$ ,  $OP(001)$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$01\bar{1} : 011$	$93^\circ 26'$	—
$111 : 1\bar{1}1$	$48^\circ 56'$	.
$111 : \bar{1}11$	$115^\circ 55'$	$115^\circ 59\frac{1}{4}'$
$001 : 011$	$43^\circ 24'$	$43^\circ 17'$
$011 : 010$	$46^\circ 30'$	$46^\circ 43'$
$111 : 011$	$58^\circ 8'$	$57^\circ 59\frac{1}{2}'$
$111 : 01\bar{1}$	$88^\circ 36'$	$88^\circ 50\frac{1}{4}'$

Die Basis tritt nur am oberen Ende auf, ebenso die Pyramide,  $(011)$  ist als schmale Fläche entwickelt, am unteren Ende findet sich  $(01\bar{1})$  allein, nur bei längerem Wachsen in der Mutterlauge bildet sich  $(11\bar{1})$  mit kleinen Flächen aus. Die Krystalle sind stark pyroelektrisch, der analoge Pol ist an dem Ende gelegen, in dem  $(01\bar{1})$  vorhanden ist.

Ebene der optischen Axen ist  $ac$ ,  $a$  erste Mittellinie; positive Doppelbrechung.“

Der Körper löst sich sehr schwer in Aether, etwas leichter in kaltem Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform; in der Hitze wird er von den zuletzt genannten vier Lösungsmitteln reichlich aufgenommen. Aus heissem Benzol scheidet er sich beim Erkalten fast vollständig in zolllangen Nadeln aus.

Der Ester zeigt keinerlei saure Eigenschaften; er wird weder von alkalischen, noch sauren Agentien, noch auch von den Halogenen selbst bei  $100^\circ$  verändert. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche brennt er ruhig ab; im Reagenzrohre erhitzt explodirt er.

Der  $\beta$ -Ester des Methylendiisonitramins bleibt in den alkoholischen Mutterlaugen gelöst und kann daraus durch Ein-

dampfen gewonnen werden. Um ihn in grösserer Menge und bequemer darzustellen, lässt man jedoch besser die Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl bei Gegenwart von Aether sich vollziehen.

Er geht dann in den Aether, während der in diesem kaum lösliche  $\alpha$ -Ester sich dem Jodsilber beimengt.

Nach dem Abdunsten des Aethers bleibt ein eigenthümlich riechendes, gelbes Oel zurück, das allmählich fest wird. Man kann das Product in heissem Wasser lösen; nach dem Erkalten erhält man den  $\beta$ -Ester in intensiv gelb gefärbten Blättchen.

0,2108 g gaben 0,1726 CO<sub>2</sub> und 0,0953 H<sub>2</sub>O.

0,1170 g „ 33,95 ccm Stickgas bei 16° und 761 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	
C	21,95	22,29
H	4,89	5,02
N	34,14	33,87

Der  $\beta$ -Ester schmilzt erheblich niedriger als der isomere  $\alpha$ -Ester, nämlich schon bei 74°.

Er ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich. Von Wasser wird er in der Hitze leicht, in der Kälte nur wenig aufgenommen.

Der Körper ist im Gegensatze zu seinem Isomeren sehr veränderlich. Besonders charakteristisch ist sein Verhalten gegen Ammoniak und Alkalien, von denen er unter stürmischer Gasentwicklung und starker Erhitzung sogleich zersetzt wird. Das entwickelte Gas scheint ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxydul zu sein.

Die gleiche Zersetzung, jedoch sehr viel langsamer, erleidet der Körper beim Kochen mit Säuren. Als weiteres Product der Zersetzung tritt in allen Fällen Formaldehyd auf.

*Diäthylester*, H<sub>2</sub>C(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Der Aethylester des Methylendiisonitramins konnte nur in der  $\alpha$ -Modification krystallisirt erhalten werden. Seine Darstellung ist völlig analog der der Dimethylverbindung. Dass auch hier der  $\alpha$ -Ester nicht das alleinige Product der Reaction ist, sondern dass auch  $\beta$ -Ester

entsteht, geht aus der für diese isomeren  $\beta$ -Ester charakteristischen Reaction mit Alkalien und Ammoniak hervor, die auch hier bei dem Rohproducte eine heftige Reaction und Entbindung farbloser Gase verursachen. Krystallisirt konnte indessen dieser isomere Ester nicht werden.

Der  $\alpha$ -Athylester gleicht fast völlig seinem niederen Homologen und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, nur ist er in Alkohol, Chloroform und auch Ligroin leichter löslich. Zur Reinigung eignet sich am besten Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, wobei der Ester in farblosen Blättchen vom Schmelzpt.  $82^{\circ}$  erhalten wird.

0,2508 g gaben 0,2914  $\text{CO}_2$  und 0,1456  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1089 g „ 27,6 ccm Stickgas bei  $17^{\circ}$  und 752 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$	
C	31,25	31,68
H	6,25	6,45
N	29,16	29,10

Während Mineralsäuren auf die  $\alpha$ -Ester des Methylen-diisonitramins ohne Einwirkung sind und die  $\beta$ -Ester unter Entwicklung farbloser Gase und Formaldehydbildung zersetzen, geht die Einwirkung der Säuren auf das Diisonitramin selbst unter Entweichen braun gefärbter Gase, also höherer Stickstoffoxyde, vor sich. Ausserdem entwickelt sich Formaldehyd und Blausäure. Wendet man zu dieser Zersetzung Salzsäure an und dampft völlig ein, so hinterbleibt ein Rückstand, der im Wesentlichen aus Hydroxylaminchlorhydrat besteht.

Irgend ein Zwischenproduct dieser Zersetzung habe ich nicht festhalten können. Wahrscheinlich entsteht in einem bestimmten Stadium der Reaction Formoxim, das unter Abspaltung von Wasser Blausäure liefert, andererseits unter Aufnahme von Wasser in Hydroxylamin und Formaldehyd zerfällt.

Natriumamalgam wirkt sehr energisch auf die  $\alpha$ -Ester ein. Sorgt man für gute Abkühlung dabei, so ist neben geringen Mengen von Ammoniak ausser Hydrazin kein anderes stickstoffhaltiges Reactionsproduct nachzuweisen.

Wendet man bei dieser Reduction das Diisonitramin in Form seiner Salze an, so resultirt ebenfalls Hydrazin, aber in wesentlich geringerer Menge.

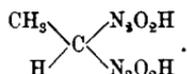
Die bei der Reduction erhaltenen Lösungen entwickeln sowohl beim Kochen, wie schon in der Kälte beim Behandeln mit irgend einer Säure reichlich Stickstoff, weshalb ich auf das Vorhandensein einer Diazoverbindung geschlossen habe. Die Isolirung des fraglichen Körpers gelingt auf folgendem Wege:

Es muss zunächst das überschüssige Alkali entfernt werden, was aber nicht durch Neutralisiren selbst mit Kohlensäure geschehen kann, da die Verbindung hierbei sogleich unter Stickstoffentwicklung zerlegt wird. Man kommt zum Ziele, wenn man zu der stets kalt gehaltenen Flüssigkeit unter Umschütteln fortgesetzt kleine Mengen Essigester giebt. Dieser wird verseift und das überschüssige Alkali an Essigsäure gebunden. Man gelangt schliesslich zu einem Punkte, wo auch bei längerem Schütteln kein Aethylacetat mehr aufgenommen wird und bereits eine geringe Gasentwicklung in der Flüssigkeit sich bemerkbar macht. Setzt man nun der Lösung Bleiacetat oder Bleiessig zu, so erhält man einen reichlichen Niederschlag eines bläulich gefärbten Bleisalzes, welches die Eigenschaft besitzt, beim Erwärmen mit Wasser, selbst bei Gegenwart eines Alkalis, oder auch beim Behandeln mit Säuren in der Kälte sogleich Stickstoff zu entwickeln.

In trockenem Zustande, in verschlossenen Gefässen ist das Salz haltbar. Es explodirt schon beim Annähern einer Flamme, sowie auch durch Schlag. Bisweilen zersetzt es sich schon unter gelinder Verpuffung, wenn man es auf einer Thonplatte mit einem Platinmesser zerdrückte.

Die zahlreichen von dem Körper ausgeführten Analysen gaben zu wenig übereinstimmende Resultate, als dass man über seine Zusammensetzung schon jetzt mit Sicherheit etwas sagen könnte.

## Aethylidendiisonitramin,



Zur Darstellung des Aethylidendiisonitramins kann man in gleicher Weise vom Diäthylketon wie vom Methyläthylketon ausgehen; auch kann man die Einwirkung des Stickoxyds bei Gegenwart alkoholischer Lösungen von Natriumäthylat oder Natriumhydrat vornehmen. Ich habe gewöhnlich alkoholische, mit Natriumäthylat versetzte Lösungen von Methyläthylketon angewendet.

Die Absorption des Stickoxyds geht sehr rasch von statten und man erhält als Reactionsproduct einen ähnlichen Körper wie aus dem Aceton, ein gelbliches, lockeres, leicht verstäubendes, explosives Pulver, welches mit grosser Begierde aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Seine Zusammensetzung ist wahrscheinlich  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)(\text{N}_2\text{O}_2\text{Na})_2$ ; es enthält jedoch vielleicht mehr Natrium, als diese Formel angiebt. In Wasser aufgelöst spaltet es Essigsäure ab und liefert Aethylidendiisonitramin, welches aus der Lösung durch Zusatz von Bleiacetat als Bleisalz abgeschieden werden kann; dieses Salz fällt zuerst amorph, beim Erhitzen der Flüssigkeit wird es krystallinisch.

Um das Salz für die Analyse rein darzustellen, wird es durch Behandeln mit Ammoniumcarbonatlösung in das Ammoniumsalz übergeführt und aus dessen Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure unter Erwärmen abermals mit Bleiacetatlösung gefällt. Das Bleisalz scheidet sich dann völlig farblos in kleinen, würfelförmigen Krystallen aus, die kein Krystallwasser enthalten.

- I. 0,2699 g gaben 0,0743  $\text{CO}_2$  und 0,0398  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1384 g „ 18,2 ccm Stickgas bei 23° und 762 mm Druck.  
 II. 0,2814 g „ 0,0742  $\text{CO}_2$  und 0,0369  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1731 g „ 24,2 ccm Stickgas bei 27° und 760 mm Druck.  
 0,2702 g „ 0,1692  $\text{PbO}$ .

	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{Pb}$	Gefunden	
		I.	II.
C	6,76	7,50	7,19
H	1,12	1,63	1,47
N	15,77	15,28	15,42
Pb	58,30	58,10	—

Krystallisirte Alkalisalze, sowie ein krystallisiertes Ammoniumsalz des Aethylidendiisonitramins konnten nicht erhalten werden.

Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Baryumchlorid einen flockigen, beim Erwärmen krystallinisch werdenden Niederschlag, mit Calciumchlorid eine gallertartige Fällung. Silbernitrat erzeugt einen farblosen, voluminösen, beim Kochen mit der Flüssigkeit unter Gasentwicklung und Spiegelbildung sich zersetzenden Niederschlag.

Die freie Säure und auch die Salze sind viel unbeständiger, wie die entsprechenden Methylenverbindungen. Sie werden viel rascher von Mineralsäuren zersetzt; auch Essigsäure wirkt bei sehr lange anhaltendem Kochen völlig zersetzend auf sie ein.

Die getrockneten Salze explodiren sämmtlich beim Erhitzen, doch weniger heftig als die des niederen Homologen.

*Dimethylester*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{CH}_3)_2$ . Durch Umsetzen des Silbersalzes mit Jodmethyl bei Gegenwart von Alkohol und Verdampfen des Filtrats vom gebildeten Jodsilber erhält man einen farblosen, krystallisirenden Ester vom Schmelzpt.  $75^\circ$ . Die beim Umkrystallisiren desselben aus Alkohol abfallenden gelben Mutterlaugen zeigen die für die  $\beta$ -Ester der Isonitramine charakteristische Gasentwicklung bei der Berührung mit Ammoniak und Alkalien. Es gelang indessen auch hier nicht, den diese Reaction bewirkenden isomeren Ester in krystallisiertem Zustande zu erhalten.

Der krystallisirte Ester ist leicht löslich in heissem Alkohol und Wasser, schwer löslich in Aether, Benzol, sowie kaltem Wasser und Alkohol.

0,2284 g gaben 0,2246  $\text{CO}_2$  und 0,1167  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1052 g „ 27,7 ccm Stickgas bei  $13^\circ$  und 776 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$	
C	26,96	27,28
H	5,62	5,68
N	31,52	31,77

„Krystallsystem: Rhombisch.

a : b : c = 0,4023 : 1 : 0,5641.

## Beobachtete Formen:

$$\infty P(110), \infty \bar{P}\infty(010), \bar{P}\infty(101), \frac{1}{2}\bar{P}\infty(012).$$

	Gemessen:	Berechnet:
010:110	68° 10'	—
101:101	109° 0'	—
110:110	43° 34'	43° 40'
110:101	40° 40'	40° 57'
012:012	31° 46'	31° 30'
012:010	74° 6'	74° 15'

Die Krystalle sind prismatisch ausgebildet. Ebene der optischen Axen ist ac, a erste Mittellinie, positive Doppelbrechung.“

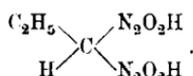
Der Ester verbrennt auf dem Platinbleche ruhig mit heller Flamme, im einseitig geschlossenen Robre detonirt er heftig beim Erhitzen. Von Alkalien und Säuren wird er nicht leicht angegriffen. Das freie Aethylidendiisonitramin wird dagegen von verdünnten Mineralsäuren unter stürmischer Entwicklung gefärbter Oxyde des Stickstoffs zerlegt, indem sich die Lösung dabei vorübergehend blau färbt.

Als weitere Zersetzungsproducte wurden Acetaldehyd und Hydroxylamin, letzteres in dem nach dem Eindampfen der Flüssigkeit verbleibenden Rückstande nachgewiesen.

Die Reduction mit Natriumamalgam liefert Hydrazin und daneben einen als Diazoverbindung anzusprechenden Körper, der in Gestalt einer Bleioxydverbindung in derselben Weise isolirt werden kann, wie dies oben bei der Methylenverbindung angegeben wurde.

Diese Bleioxydverbindung ist indessen viel unbeständiger, wie die aus dem Methylendiisonitramin zu erhaltende und zersetzt sich auch in trockenem Zustande freiwillig unter Freiwerden von Acetaldehyd und Stickstoff.

Der Ester des Aethylidendiisonitramins liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam diese Diazoverbindung nicht, sondern neben wenig Ammoniak ausschliesslich Hydrazin.

**Propylidendiisonitramin,**

Das Propylidendiisonitramin kann in derselben Weise aus Dipropylketon oder besser aus Methylpropylketon dargestellt werden, wie sein eben beschriebenes niederes Homologes aus den entsprechenden Ketonen.

Es gleicht in jeder Beziehung dem Aethylidendiisonitramin.

Zur Analyse wurde das Bleisalz gewählt, das man durch Ueberführung in das Ammoniumsalz und erneutes Ausfällen rein erhält.

0,2866 g gaben 0,1081 CO<sub>2</sub> und 0,0539 H<sub>2</sub>O.

0,1343 g „ 17,9 ccm Stickgas bei 27° und 759 mm Druck.

0,2256 g „ 0,1840 PbSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Pb	
C	9,75	10,28
H	1,62	2,09
N	15,18	14,74
Pb	56,09	55,70

Der aus dem Silbersalz dargestellte *Methylester* gleicht völlig den Estern des Methylene- und Aethylidendiisonitramins. Er schmilzt bei 56°. Der Schmelzpunkt der Ester der homologen Diisonitramine sinkt also bei steigendem Kohlenstoffgehalt.

0,2312 g gaben 0,2655 CO<sub>2</sub> und 0,1321 H<sub>2</sub>O.

0,1084 g „ 26,7 ccm Stickgas bei 13° und 769 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	
C	31,25	31,31
H	6,25	6,35
N	29,16	29,40

„Krystallsystem: Monoklin.

a : b : c = 0,3064 : 1 : 0,3845.

γ = 103° 5′.

Beobachtete Formen:

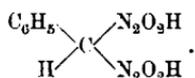
∞P(110), P∞(011), ∞P∞(010), 0P(001), ∞P∞(100).

	Gemessen:	Berechnet:
110 : 110	33° 14'	--
011 : 011	41° 4'	—
100 : 011	95° 54'	—
100 : 011	72° 27'	72° 24'
001 : 011	102° 50'	103° 5'
010 : 110	73° 8'	73° 23'
010 : 011	69° 20'	69° 28'

Die Krystalle sind dünn tafelförmig nach (010).“

Die Zersetzung des Propylidendiisonitramins mit Mineralsäuren, sowie seine und des Methylesters Reduction mit Natriumamalgam lieferten den in den niederen Reihen erhaltenen entsprechende Resultate.

### Benzylidendiisonitramin,



Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Benzylidendiisonitramins diente entweder das Methylbenzylketon oder der leichteren Zugänglichkeit wegen der Phenylessigester.

Er wird in absolutem Alkohol gelöst, mit zwei Molekülen Natriumäthylat vermischt, der Einwirkung des Stickoxydgases ausgesetzt. Dabei entsteht ein hygroskopisches, sehr leicht zersetzliches Natriumsalz, wahrscheinlich von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{O}_2\text{Na})_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Behandelt man dieses Product in wässriger Lösung mit Alkali, so wird Alkohol und Kohlensäure abgespalten, und nach dem Ansäuern mit Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure werden aus einer solchen Lösung auf Zusatz von Calcium-, Baryum-, Blei- oder Silbersalzlösungen die entsprechenden, in Wasser schwer löslichen Salze des Benzylidendiisonitramins ausgefällt.

Das zur Analyse verwendete Baryumsalz ist ein farbloses, schweres, in Wasser und Essigsäure sehr wenig lösliches, explosives Krystallpulver.

0,2335 g gaben 0,2038 CO<sub>2</sub> und 0,0441 H<sub>2</sub>O.  
 0,1967 g „ 27,1 ccm Stickgas bei 19° und 757 mm Druck.  
 0,3130 g „ 0,2094 BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Ba	Gefunden
C	24,20	23,83
H	1,73	1,90
N	16,14	15,75
Ba	39,48	39,36

Zur Darstellung des *Methyl-* und *Aethylesters* wurde das Silbersalz der Säure mit Jodmethyl bzw. Jodäthyl unter Anwendung von Alkohol als Verdünnungsmittel behandelt. Hierbei scheinen nur  $\alpha$ -Ester gebildet zu werden, wenigstens konnten keine die Gegenwart von  $\beta$ -Estern anzeigende Reactionen bei den Umsetzungsproducten beobachtet werden.

Die Ester sind sehr schön krystallisirende Verbindungen. Sie lösen sich kaum in kaltem und auch nur wenig in heissem Wasser. Von Alkohol werden sie, zumal in der Wärme, leicht aufgenommen. Auch Benzol löst sie reichlich.

Der *Dimethylester* schmilzt bei 152°.

0,1860 g gaben 0,3058 CO<sub>2</sub> und 0,0867 H<sub>2</sub>O.  
 0,1102 g „ 22,6 ccm Stickgas bei 22° und 761 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	45,00	44,80
H	5,00	5,17
N	23,33	23,26

„Krystallsystem: Rhombisch.

a : b : c = 0,5413 : 1 : 1,1762.

Beobachtete Formen:

P(111), 0P(001),  $\infty\bar{P}\infty$ (010).

	Gemessen:	Berechnet:
111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	52° 22'	—
111 : 001	67° 58'	—
111 : $\bar{1}\bar{1}1$	109° 16'	109° 13'
111 : $11\bar{1}$	44° 24'	44° 4'
111 : 010	63° 50'	63° 49'

Die sehr kleinen, pyramidalen Krystalle sind meist in der Richtung der Verticalaxe ausgedehnt und in der Richtung der Brachyaxe verkürzt.“

Der Schmelzpunkt des *Diäthylesters* liegt bei 133°.

0,2588 g gaben 0,4694 CO<sub>2</sub> und 0,1405 H<sub>2</sub>O.

0,1162 g „ 21,5 ccm Stickgas bei 18° und 765 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	
C	49,25	49,43
H	5,97	6,03
N	20,89	21,05

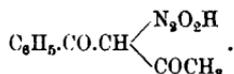
Durch Natriumamalgam werden die Ester im Gegensatze zu den analogen rein aliphatischen Verbindungen nur sehr schwer angegriffen.

Das Benzylidendiisonitramin selbst wird dagegen rasch reducirt. Es scheidet sich hierbei das gebildete Hydrazin in Verbindung mit dem gleichfalls entstehenden Benzaldehyd schon im Verlaufe der Reduction als Benzalazin krystallinisch ab.

Nach dem Ansäuern der Flüssigkeit krystallisiren auf Zusatz von Benzaldehyd noch weitere Mengen davon aus.

Ausserdem enthält die alkalische, bei der Reduction entstehende Lösung wieder einen beim Erhitzen oder Zusatz von Säuren Stickstoff entwickelnden Körper, der in der schon mehrfach angegebenen Weise als Bleioxydverbindung isolirt werden kann.

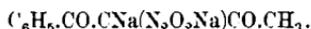
### Isonitraminbenzoylacetone,



Das Benzoylacetone resp. sein Natriumsalz reagirt merklich langsamer mit Stickoxyd als die einfachen Ketone. Um es völlig in ein Isonitramin überzuführen, ist die Gegenwart von zwei Molekülen Natriumäthylat erforderlich. Man erhält ein beständiges, nicht zerfliessliches Natriumsalz, welches sich sowohl in seiner Zusammensetzung, als auch in seinem Verhalten dem aus dem Acetessigester entstehenden Natriumsalze des Isonitramin-

acetessigesters anschliesst. Es kann wie dieses durch Auflösen in wenig Wasser und Zusatz von Alkohol zu dieser Lösung völlig rein als schneeweisses Krystallpulver erhalten werden. Die Substanz enthält wie auch das Acetessigesterderivat ein Molekül Krystallwasser und zwei Atome Natrium.

Die Fähigkeit des Acetessigesters und Benzoylacetons bzw. ihrer Monosubstitutionsproducte, Natriumverbindungen zu bilden, ist auch durch den Eintritt der stickstoffhaltigen Isonitramingruppe nicht aufgehoben. Das eine Natriumatom der in Rede stehenden Verbindungen ist jedenfalls in derselben Weise gebunden, wie im Natriumacetessigester bzw. Natriumbenzoylacetone, während das zweite das Wasserstoffatom der Isonitramin-Gruppe ersetzt:



0,1951 g gaben 0,3029 CO<sub>2</sub> und 0,0681 H<sub>2</sub>O.

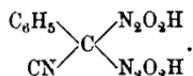
0,1599 g „ 14,7 ccm Stickgas bei 27° und 765 mm Druck.

0,2715 g „ 0,1381 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	
C	42,25	42,34
H	3,69	3,82
N	9,85	10,21
Na	16,19	16,50

Wie das Natriumsalz des Isonitraminacetessigesters zersetzt sich auch das Natriumisonitraminbenzoylacetone in wässriger Lösung beim längeren Stehen allmählich unter Gasentwicklung. Behandelt man eine frisch bereitete Lösung mit Säuren, so wird das Derivat des Benzoylacetons in derselben Weise unter Entwicklung farbloser Gase zerlegt, wie dies früher beim Isonitraminacetessigester angegeben wurde.

### Diisonitraminbenzylecyanid,



Das Natriumsalz des Diisonitraminbenzylecyanids entsteht beim Sättigen einer allmählich mit zwei Molekülen Natrium-

äthylat versetzten alkoholischen Lösung von Benzylcyanid mit Stickoxyd. Es ist nicht hygroskopisch und kann durch Auflösen in wenig Wasser und Ausfällen mit Alkohol und etwas Aether gereinigt werden. Man erhält es dann als schneeweisses, zartes Krystallpulver.

Seine alkalisch reagirende Lösung giebt mit Calcium-, Baryum-, Blei- und Silbersalzen Niederschläge.

Analysirt wurde das wasserfrei krystallisirende, in Wasser sehr schwer lösliche *Baryumsalz*.

0,3467 g gaben 0,3228 CO<sub>2</sub> und 0,0573 H<sub>2</sub>O.

0,2331 g „ 39,4 cem Stickgas bei 25° und 756 mm Druck.

0,2382 g „ 0,1480 BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Ba	Gefunden
C	25,80	25,39
H	1,34	1,77
N	18,82	18,71
Ba	36,82	36,54

Das Diisonitraminbenzylcyanid gehört zu den gegen Säure empfindlichsten Isonitraminen. Es unterscheidet sich darin erheblich besonders von den aus Ketonen erhaltenen Diisonitraminen. Seine Salze werden sämmtlich schon in der Kälte von verdünnter Essigsäure völlig zersetzt. Dabei entsteht unter stürmischer Entwicklung brauner Dämpfe Isonitrosobenzylcyanid, das sich sogleich krystallinisch ausscheidet.