

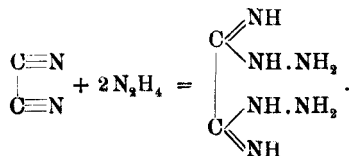
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.

139. Über das Hydrazid der Cyanessigsäure, Isonitrosocyanessigsäure und Nitrocyanessigsäure;

von

August Darapsky und Dietrich Hillers.<sup>1)</sup>

Das Verhalten der Cyangruppe gegen Hydrazin hat zuerst Angeli<sup>2)</sup> näher untersucht; durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf eine wäßrige Lösung von Cyangas wurde ein schön krystallisierendes Additionsprodukt,  $C_2H_6N_8$ , erhalten, das mit Aldehyden und Ketonen energisch reagierte. Die gleiche Substanz wurde kurz darauf auch von Curtius und Dedichen<sup>3)</sup> dargestellt und Carbohydrazimin genannt; dasselbe entsteht durch Anlagerung von je 1 Mol. Hydrazin an die beiden Cyangruppen:



Curtius und Dedichen<sup>4)</sup> haben weiter gezeigt, daß auch die Nitrile, wenn auch erst bei höherer Temperatur, mit Hydrazinhydrat zu reagieren vermögen. Die so entstehenden Produkte wurden irrtümlicherweise zuerst als Hydrazicarbimine angesprochen; Pinner<sup>5)</sup> fand, daß dieselben zwei Wasserstoffatome weniger enthalten und identisch sind mit den von ihm auf anderem Wege dargestellten Iso-Dihydrotetrazinen, die

<sup>1)</sup> Dietrich Hillers, „Über das Hydrazid der Cyanessigsäure, Isonitrosocyanessigsäure und Nitrocyanessigsäure“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1911. Druck von M. Zöller.

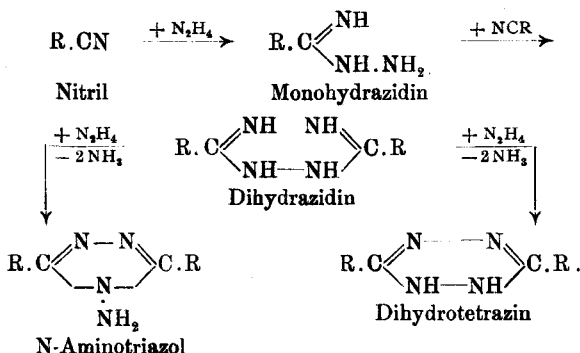
<sup>2)</sup> Gazz. chim. 23, II, 101 (1893).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 50, 245 (1894); 52, 272 (1895).

<sup>4)</sup> Ebenda.

<sup>5)</sup> Ber. 27, 3274 Anm. 1 (1894).

neuerdings nach dem Vorgang von Bülow<sup>1)</sup> als N-Aminotriazole betrachtet werden. Wahrscheinlich findet auch hierbei zuerst eine Anlagerung von Hydrazin an die Cyangruppe statt; das so entstehende Monohydrazidin tritt dann mit einem weiteren Molekül Nitril zu einem Dihydrazidin (Hydrazincarbin) zusammen, welches letzteres endlich mit einem weiteren Molekül Hydrazin unter Entwicklung von 2 Mol. Ammoniak das N-Aminotriazol liefert; daneben entstehen Spuren des isomeren sechsgliedrigen Dihydrotetrazins, das nach neuesten Beobachtungen von Curtius, Darapsky und Müller<sup>2)</sup> in manchen Fällen und besonders bei Anwendung von wasserfreiem Hydrazin ausschließlich erhalten wird:



Danach war zu erwarten, daß Cyanessigester als Nitrilsäureester mit Hydrazinhydrat in doppelter Weise in Reaktion treten könne, nämlich einmal mit der Carbäthoxylgruppe oder gleichzeitig auch, wie Cyan selbst oder die Nitrile, mit der Cyangruppe. v. Rothenburg<sup>3)</sup> hat gezeigt, daß die Reaktion in alkoholischer Lösung nur im ersteren Sinn verläuft unter Bildung von Cyanacetylhydrazid,  $\text{CN.CH}_2\text{CO.NH.NH}_2$ .

Das Verhalten des Cyanacetylhydrazids gegen salpetrige Säure war seither noch nicht untersucht worden. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die konzentrierte wäßrige Lösung

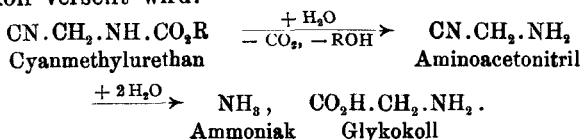
<sup>1)</sup> Ber. 39, 2618, 4106 (1906); vgl. dazu Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 40, 1470 (1907); Stollé, dies. Journ. [2] 75, 94, 416 (1907); Busch, Ber. 40, 2093 (1907).

<sup>2)</sup> Ber. 48, 1614 (1915); vgl. auch K. A. Hofmann u. Ehrhart, Ber. 45, 2732 (1912).

<sup>3)</sup> Ber. 27, 685 (1894).

des salzsauren Hydrazids erhielten wir leicht das erwartete Cyanessigsäureazid,  $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_3$ , ein schwach gelbliches, in Äther und auch in Wasser lösliches Öl, den ersten Vertreter aus der Reihe der Nitrilsäureazide. Das Azid wurde durch Umwandlung mittels Anilin in das auf anderem Wege bereits von Haller<sup>1)</sup> und Quenda<sup>2)</sup> dargestellte Cyanacetanilid charakterisiert.

Beim Erhitzen mit Alkohol lieferte Cyanessigsäureazid unter Stickstoffentwicklung das schön krystallisierende Cyanmethylurethan. Letzteres wurde durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung und Abspaltung von Alkohol in ein Gemenge von Chlorammonium und salzsaurem Glykokoll übergeführt; bei dieser Hydrolyse dürfte als Zwischenprodukt Aminoacetonitril anzunehmen sein, das auf anderem Wege zuerst von Jay und Curtius<sup>3)</sup> dargestellt und von Klages<sup>4)</sup> näher untersucht wurde, das aber unter obigen Bedingungen sofort weiter zu Ammoniak und Glykokoll verseift wird:



Für die Darstellung des Glykokolls kommt natürlich die Synthese mit Hilfe des Azids der Cyanessigsäure nicht in Betracht, da hierfür bequemere und kürzere Wege zu Gebote stehen. Dagegen dürfte die Methode unter Anwendung der leicht zugänglichen alkylierten Cyanessigeste für die Gewinnung anderer  $\alpha$ -Aminosäuren auch praktischen Wert besitzen.<sup>5)</sup> Ein verwandtes, durch besondere Einfachheit ausgezeichnetes Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Aminosäuren hat neuerdings Curtius<sup>6)</sup> angegeben. Man geht danach von Malonsäure oder Alkylmalonsäuren aus, deren Esterkaliumsalze mit Hydrazin zunächst Hydrazidkaliumsalze liefern, welche letztere mit Nitrit

<sup>1)</sup> Compt. rend. 121, 189 (1895).

<sup>2)</sup> Chem. Centr. 1892, 1, S. 383.

<sup>3)</sup> Ber. 27, 61 (1894).

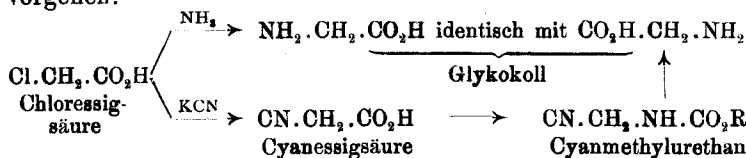
<sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] 65, 188 (1902).

<sup>5)</sup> Versuche hierüber sind im chemischen Institut der städtischen Handels-Hochschule Cöln im Gange. Darapsky.

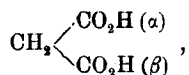
<sup>6)</sup> Dies. Journ. [2] 92, 78 (1915).

und Salzsäure direkt unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff in die Chlorhydrate der Aminosäuren übergehen.

Die Bildung von Glykokoll aus Cyanessigsäure besitzt noch nach anderer Richtung hin Interesse. Bekanntlich wird Aminoessigsäure gewöhnlich aus Chloressigsäure durch Umsetzung mit Ammoniak bereitet; da nun andererseits Chlor-essigsäure in ähnlicher Weise durch Einwirkung von Cyan- kalium Cyanessigsäure liefert, so muß aus letzterer nach der Azidreaktion gleichsam ein „umgedrehtes“ Glykokoll hervorgehen:



Die von uns gefundene Identität beider Glykokolle bildet somit einen direkten Beweis für die Gleichwertigkeit der beiden das Chloratom und die Carboxylgruppe tragenden Valenzen des Methankohlenstoffatoms der Essigsäure; bezeichnen wir diese beiden Valenzen mit  $\alpha$  und  $\beta$ , und nennen wir die übrigen  $\gamma$  und  $\delta$ , dann ist wegen der Identität des Glykokolls  $\text{NH}_2(\alpha) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}(\beta)$  mit  $\text{CO}_2\text{H}(\alpha) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2(\beta)$  zunächst Valenz  $\alpha$  gleichwertig Valenz  $\beta$ . Nun läßt sich weiter Cyan-essigsäure durch Verseifung in Malonsäure,



überführen, diese gibt mit Chlor Monochlormalonsäure,  $\text{CHCl}(\gamma) (\text{CO}_2\text{H})_2$ , und letztere beim Erhitzen Monochloressigsäure,  $\text{CH}_2\text{Cl}(\gamma) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , die ihrerseits wiederum auf doppeltem Wege Glykokoll,  $\text{NH}_2(\gamma) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}(\alpha)$  und  $\text{CO}_2\text{H}(\gamma) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2(\alpha)$ , zu liefern vermag. Somit ist auch Valenz  $\gamma$  mit den Valenzen  $\alpha$  und  $\beta$  gleichwertig. Endlich kann man aus Monochlor- malonsäureester,  $\text{CHCl}(\gamma)(\text{CO}_2\text{R})_2$ , einen Methantricarbonsäure- ester,  $\text{CH}(\delta)(\text{CO}_2\text{R})_3$ , darstellen und in diesem auch das letzte Wasserstoffatom durch Chlor substituieren. Der so entstehende Ester,  $\text{CCl}(\delta)(\text{CO}_2\text{R})_3$ , liefert durch Verseifung und Kohlensäure- abspaltung Monochloressigsäure,  $\text{CH}_2\text{Cl}(\delta) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , aus der sich nach obigem wiederum Glykokoll,  $\text{NH}_2(\delta) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}(\alpha)$  und

$\text{CO}_2\text{H}(\delta)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2(\alpha)$ , bereiten läßt. Hieraus würde sich dann die Gleichwertigkeit auch der vierten und letzten Valenz  $\delta$  mit den drei übrigen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  ergeben.

Von einer vollständigen experimentellen Durchführung dieses Beweises wurde abgesehen, weil schon vor längerer Zeit Henry<sup>1)</sup>, von ähnlichen Überlegungen ausgehend, das Nitromethan und das Acetonitril auf vier verschiedenen Wegen darstellte und stets das gleiche Produkt erzielte. In neuerer Zeit ist zudem das Vertrauen in die Beweiskraft derartiger Umwandlungen durch den häufigen Wechsel in der Konfiguration optisch aktiver Verbindungen bei der sogenannten „Waldenschen Umkehrung“ stark erschüttert worden. E. Fischer und Brieger<sup>2)</sup> haben darum neuestens den Beweis für die Gleichheit der vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffatoms unter Auswahl solcher Reaktionen in Angriff genommen, welche ohne Substitution am zentralen Kohlenstoff und bei niedriger Temperatur verlaufen.

Von Derivaten der Isonitrosocyanessigsäure sind bisher nur der Methyl- und Äthylester<sup>3)</sup>, sowie das Amid<sup>4)</sup> und Anilid<sup>5)</sup> bekannt geworden. Unter diesen besitzt das Isonitrosocyanacetamid dadurch besonderes Interesse, daß es, wie Nef<sup>6)</sup> zuerst gezeigt hat, identisch ist mit der sogenannten Desoxyfulminursäure, einem Umwandlungsprodukt der Knallsäure.

Zur Gewinnung des Hydrazids der Isonitrosocyanessigsäure wurde Isonitrosocyanessigsäuremethylester in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat behandelt. In der Kälte entsteht so mit der berechneten Menge Hydrazin zunächst das gelbe Diammoniumsalz des Esters; dieses liefert durch weitere Einwirkung von Hydrazin bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad das in schönen, gelben Nadeln krystallisierende und in Wasser spielend lösliche Diammoniumsalz des Isonitrosocyanacethydrazids:

<sup>1)</sup> Bull. de l'acad. roy. de Belg. [3] 12, 644 (1886); 15, 333 (1888).

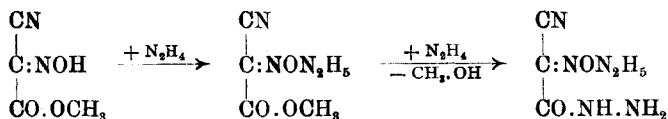
<sup>2)</sup> Ber. 48, 1519 (1915).

<sup>3)</sup> P. Th. Müller, Ann. chim. phys. [7] 1, 504, 507 (1894); Conrad u. Schulze, Ber. 42, 735 (1909).

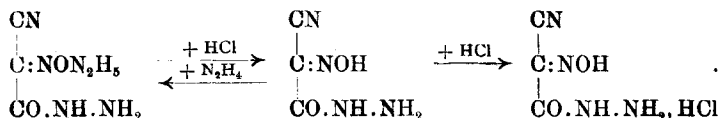
<sup>4)</sup> Nef, Ann. Chem. 280, 332 (1894); Conrad u. Schulze, Ber. 42, 738 (1909).

<sup>5)</sup> Dimroth u. Dienstbach, Ber. 41, 4070 (1908).

<sup>6)</sup> Ann. Chem. 280, 328 (1894).



Durch Zerlegung in konzentrierter wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Salzsäure wurde das freie Isonitrosocyanacethydrizid in hellbraunen, silberglänzenden Blättchen erhalten; ein Überschuß an Salzsäure ist dabei sorgfältig zu vermeiden, da anderenfalls überhaupt keine Fällung eintritt. Isonitrosocyanacethydrizid besitzt nämlich infolge der gleichzeitigen Anwesenheit der sauren Isonitrosogruppe (:NOH) und des basischen Hydrazinrestes (.NH.NH<sub>2</sub>) amphoteren Charakter; während es durch Einwirkung von Hydrazinhydrat wieder in das Diammoniumsalz zurückverwandelt wird, liefert es andererseits mit Salzsäure ein beständiges, in Wasser spielend lösliches Chlorhydrat:



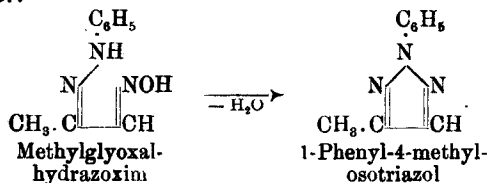
Beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Diammoniumsalzes mit Benzaldehyd entsteht ein Gemenge von Benzalisonitrosocyanacethydrizid und von Benzaldazin, das durch Behandlung mit Äther leicht getrennt werden kann. Die gleiche Benzalverbindung wurde weiter aus dem freien Hydrazid und Benzaldehyd dargestellt. Sie wird aus alkalischer Lösung beim Ansäuern auch mit überschüssiger Säure unverändert wieder abgeschieden. Zur weiteren Charakterisierung wurde Isonitrosocyanacethydrizid in die gut krystallisierende Acetonverbindung übergeführt. Diese wurde durch Erwärmen des Diammoniumsalzes mit überschüssigem Aceton gewonnen; als Nebenprodukt bildete sich hierbei das flüssige Bisdimethylazimethylen.<sup>1)</sup>

v. Pechmann<sup>2)</sup> hat vor längerer Zeit gezeigt, daß die Hydrazoxime oder Oximhydrazone, die sich von  $\alpha$ -Diketoverbindungen ableiten, durch Wasserabspaltung mittels Essig-

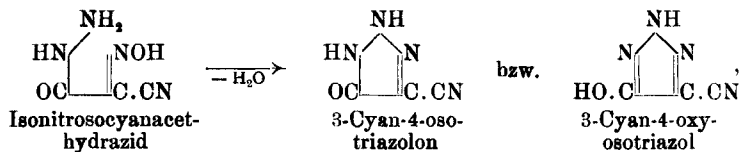
<sup>1)</sup> Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 164 (1891).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 262, 270 (1891).

säureanhydrid ringförmige Verbindungen der Osotriazolgruppe liefern, z. B.:



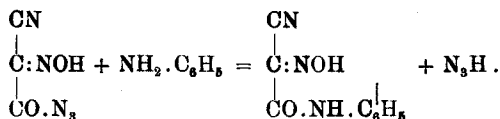
Versuche, in ähnlicher Weise aus Isonitrosocyanacetylhydrazid etwa das folgende Osotriazol zu erhalten,



hatten nicht den gewünschten Erfolg.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Diammoniumsalz des Isonitrosocyanacetylhydrazids wurde Isonitrosocyanessigsäureazid dargestellt, eine feste Substanz, die beim Erhitzen mit schwachem Knall explodiert. Die Reaktion verläuft unter lebhafter Gasentwicklung, indem das abgespaltene Diammonium durch die salpetrige Säure in Stickstoffwasserstoffsäure übergeht, die zum Teil weiter zu Stickstoff, Stickoxydul und Wasser oxydiert wird.<sup>1)</sup>

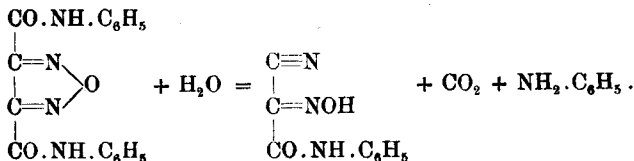
Zur Charakterisierung wurde das Azid mit Anilin in Isonitrosocyanacetanilid übergeführt:



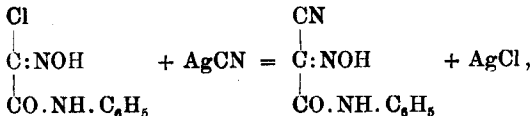
Letzteres erwies sich als identisch mit Cyanoximidoacetanilid, das Dimroth und Dienstbach<sup>2)</sup> zuerst durch Erwärmen von Furzandicarbonsäureanilid mit Alkalien unter Verseifung der einen Carbanilidgruppe und Abspaltung von Kohlensäure sowie unter gleichzeitiger Öffnung des Furzaninganges erhielten:

<sup>1)</sup> Thiele, Ber. 41, 2808 (1908); Sommer, Ber. 48, 1834 (1915).

<sup>2)</sup> Ber. 41, 4070 (1908).

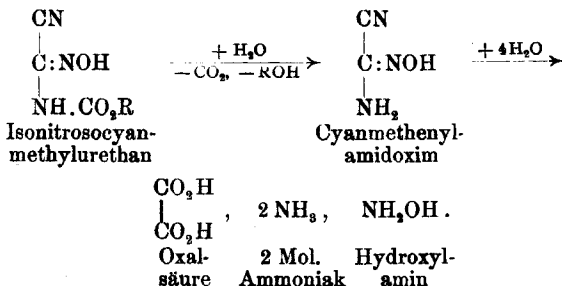


Die gleichen Autoren<sup>1)</sup> haben Cyanoximidoacetanilid noch auf einem zweiten Wege dargestellt, durch Einwirkung von Cyansilber auf Oxanilhydroxamsäurechlorid,



und weiter gefunden, daß dasselbe in zwei Formen existiert, von denen die eine gleich dem Cyanoximidoacetamid oder der Desoxyfulminursäure farblos ist, während die andere eine gelbe Farbe besitzt, welche letztere auch die Salze des Körpers aufweisen.

Durch Kochen mit Alkohol wurde Isonitrosocyanessigsäureazid unter Stickstoffentwicklung in Isonitrosocyanmethyurethan übergeführt. Dieses gab bei der Hydrolyse neben Kohlensäure und Alkohol durch weiteren Zerfall des wohl zunächst entstehenden Cyanmethenylamidoxims Oxalsäure, Ammoniak und Hydroxylamin:



Die Einführung einer Nitrogruppe in das Molekül des Cyanessigesters haben zuerst Steinkopf und Bohrmann<sup>2)</sup> versucht; es gelang ihnen aber nicht, den Ester direkt mit Salpetersäure oder nach der von Angeli<sup>3)</sup> herrührenden

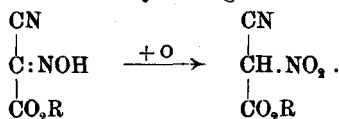
<sup>1)</sup> Ber. 41, 4070 (1908).

<sup>2)</sup> Ber. 40, 1634 (1907).

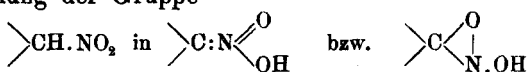
<sup>3)</sup> Gazz. chim. 26, II, 17 (1896); Chem. Zeit. 20, 176 (1896); Thiele, Ber. 33, 666 (1900); W. Wislicenus u. Endres, Ber. 35, 1755 (1902).



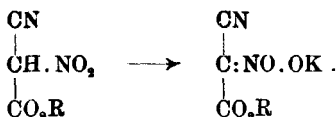
Methode — Einwirkung von Äthylnitrat bei Gegenwart von Natriumäthylat — zu nitrieren. Wie Conrad und Schulze<sup>1)</sup> gezeigt haben, wird Cyanessigester auf anderem Wege, nämlich durch Oxydation der Isonitrosoverbindung mittels Kaliumpermanganat, glatt in Nitrocyanessigester umgewandelt:



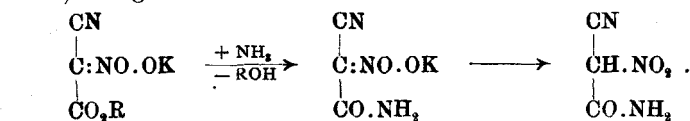
Conrad und Schulze erhielten so das Kaliumsalz des Nitrocyanessigsäureäthylesters, das entsprechend den zuerst von Michael<sup>2)</sup> entwickelten und von Nef<sup>3)</sup> eifrig verfochtenen Anschauungen über die Salzbildung der Nitroparaffine unter Umwandlung der Gruppe



von einem sauren Isonitrokörper, „*aci*-Nitrokörper“ nach Hantzsch<sup>4)</sup> oder „Nitronsäure“ nach Bamberger<sup>5)</sup>, abzuleiten sein dürfte:



Kaliumnitrocyanessigester wurde dann weiter von den gleichen Autoren mittels Ammoniak in das Kaliumsalz des Nitrocyanacetamids übergeführt, das auch durch direkte Oxydation von Isonitrosocyanacetamid oder Desoxyfulminursäure entstand, und das bei der Umwandlung in das freie Nitrocyanacetamid eine Verbindung lieferte, die mit der sogenannten Fulminursäure, dem bekannten Umwandlungsprodukt der Knallsäure, völlig identisch war:



<sup>1)</sup> Ber. 42, 737 (1909).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 37, 507 (1888); Ber. 29, 1796 Anm. (1896).

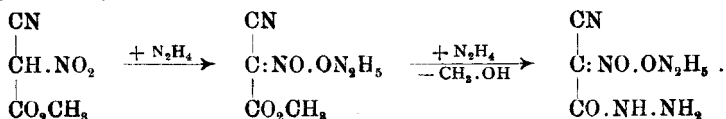
<sup>3)</sup> Ann. Chem. 270, 330 (1892); 280, 263, 290 (1894); Ber. 29, 1222 (1896).

<sup>4)</sup> Ber. 38, 998 (1905).

<sup>5)</sup> Ber. 35, 54 (1902).

Wir gewannen nach dem gleichen Verfahren das seither noch nicht beschriebene Kaliumsalz des Nitrocyanessigsäuremethylesters; dieses wurde in das schwer lösliche Silbersalz übergeführt und letzteres mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Der so erhaltene freie Nitrocyanessigsäuremethylester,  $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ , krystallisiert aus wäßriger Lösung mit 1 Mol. Wasser in seidenglänzenden, in Wasser spielend löslichen Nadeln vom Schmp.  $76^\circ$ .

Mit Hydrazinhydrat lieferte Nitrocyanessigsäuremethylester zunächst das entsprechende Diammoniumsalz, das durch weitere Einwirkung von Hydrazin in das Diammoniumsalz des Nitrocyanacethydrazids überging:



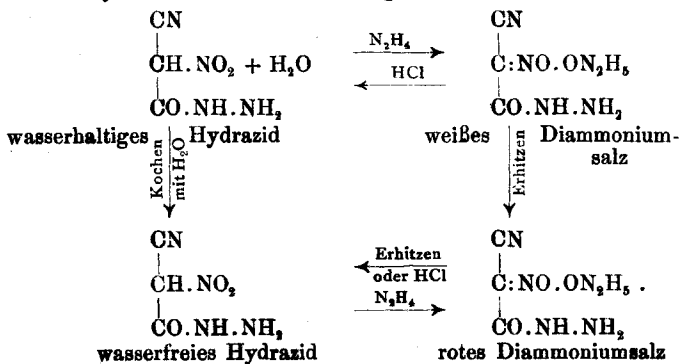
Letzteres spaltete beim Schütteln mit Benzaldehyd in verdünnter wäßriger Lösung 1 Mol. Hydrazin ab unter Bildung von Benzaldazin und von freiem Nitrocyanacethydrazid, das sich überraschenderweise unter diesen Bedingungen nicht weiter mit Benzaldehyd kondensierte.

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Kaliumnitrocyanessigester wurde das obigem Diammoniumsalz des Nitrocyanacethydrazids entsprechende Kaliumsalz erhalten; dieses gab in wäßriger Lösung auf Zusatz von verdünnter Salzsäure einen dichten, aus feinen weißen Nadeln bestehenden Niederschlag des freien Hydrazids, das ebenso auch aus dem Diammoniumsalz des Hydrazids erhalten wurde. Das so gewonnene Nitrocyanacethydrazid enthält 1 Mol. Krystallwasser und läßt sich aus warmem Wasser bei raschem Abkühlen unverändert umkrystallisieren; beim Kochen mit Wasser dagegen verliert die weiße Substanz merkwürdigerweise das Krystallwasser unter Abscheidung eines gelben, krystallinischen Niederschlages von wasserfreiem Nitrocyanacethydrazid. Die gleiche Umwandlung vollzieht sich auch beim Erhitzen des krystallwasserhaltigen Hydrazids für sich auf  $110\text{--}120^\circ$ .

Nitrocyanacethydrazid hat ausgesprochen sauren Charakter; die stark acidifizierende Wirkung der Nitrogruppe hat die basischen Eigenschaften des Hydrazinrestes gänzlich aufgezehrt.

Hierdurch erklärt sich wohl auch die außerordentliche Beständigkeit des Hydrazids gegen Alkalien und Säuren; man kann die Verbindung stundenlang mit Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure kochen, ohne daß Hydrazin abgespalten wird, erst durch anhaltendes Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohre trat teilweise Zerlegung ein. Die anwesende Nitrogruppe schützt gleichsam das Molekül gegen die Hydrolyse, indem sie durch die Aufhebung der basischen Eigenschaften des Hydrazinrestes der einwirkenden Säure gewissermaßen den Angriffspunkt wegnimmt.

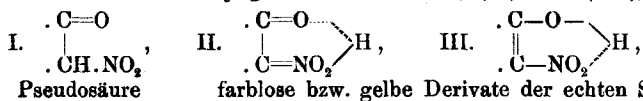
Äußerst bemerkenswert ist ferner der Unterschied im Verhalten des wasserhaltigen und des wasserfreien Nitrocyanaethydrizids bei der Salzbildung. Während ersteres durch Hydrazinhydrat in das weiße Diammoniumsalz zurückverwandelt wird, das nach dem obigen auch aus freiem Nitrocyanessigeste mit überschüssigem Hydrazin entsteht, liefert letzteres hierbei ein davon verschiedenes, schön gelbrot gefärbtes Salz; beide Salze besitzen die gleiche Zusammensetzung  $CN.C(:NO.ON_2H_5).CO.NH.NH_2$  und sind also miteinander isomer. Beim Erhitzen auf  $120^\circ$  geben beide Salze allmählich 1 Mol. Hydrazin ab unter Rückbildung des wasserfreien Hydrazids; das weiße Salz färbt sich dabei zuerst rot, indem es sich offenbar zunächst in das rote Salz verwandelt. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung mit verdünnter Salzsäure dagegen liefert das weiße Salz das wasserhaltige, das rote aber das wasserfreie Hydrazid; es bilden sich somit hierbei unter Hydrazinabspaltung dieselben Verbindungen wieder zurück, aus denen die isomeren Salze unter Hydrazinaufnahme hervorgehen:



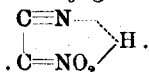
Auch das gut krystallisierende Ammoniumsalz wurde in zwei verschieden gefärbten, isomeren Formen erhalten; das wasserhaltige Hydrazid wurde durch Behandlung mit wäßrigem Ammoniak in ein beinahe farbloses, das wasserfreie Hydrazid dagegen in ein rotgelbes Salz von gleicher Zusammensetzung  $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{:NO} \cdot \text{ONH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$  übergeführt.

Endlich entstand bei längerem Erwärmen von Kaliumnitrocyanessigsäuremethylester mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade ein intensiv rot gefärbtes Produkt, das zwar nicht als solches analysiert wurde, das aber beim Ansäuern der wäßrigen Lösung mit verdünnter Salzsäure das wasserfreie Hydrazid lieferte. Das rote Produkt dürfte danach sehr wahrscheinlich als die isomere Form des weißen Nitrocyanacethydrazid-Kaliums anzusprechen sein.

Nitrocyanacethydrazid vermag somit zwei isomere Reihen von Salzen zu bilden: farblose oder *leuko*-Salze und farbige oder *chromo*-Salze. Es gleicht hierin den in neuerer Zeit von Hantzsch in bezug auf die Salzbildung ausführlich untersuchten Nitroketonen<sup>1)</sup> und Dinitroparaffinen.<sup>2)</sup> Zwar sind bisher von dem entsprechenden Amid, der sogenannten Fulminursäure, nur farblose Salze bekannt geworden, und ebenso liefert auch Nitromalonamid nur farblose Salze und Lösungen. Dagegen sind die Salze des Nitromalonsäureesters, wie Hantzsch<sup>3)</sup> gezeigt hat, in festem Zustande zwar farblos, die wäßrigen Lösungen aber gelb und werden mit steigender Temperatur noch dunkler. Nach neueren Untersuchungen von Hantzsch und Voigt<sup>4)</sup> über die Absorptionsspektren existieren vom Nitromalonsäureester neben der echten Nitroform (I) in den farblosen Salzen und in den gelben Hydraten und Ionen noch zwei valenzisomere konjugierte *aci*-Formen, (II) und (III),



von der Fulminursäure dagegen nur die durch stark selektive Absorption ausgezeichnete konjugierte *aci*-Nitroform:



<sup>1)</sup> Ber. 40, 1523 (1907).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 1533.

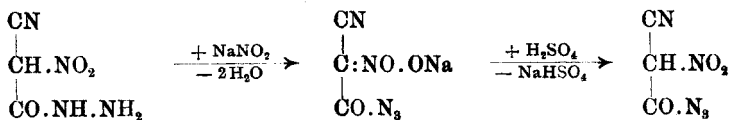
<sup>3)</sup> Ebenda S. 1528.

<sup>4)</sup> Ber. 45, 85 (1912).

Herr Dr. Voigt hat den einen von uns vor längerer Zeit gebeten, die spektroskopische Untersuchung des Nitrocyanaacethydrazids und seiner chromoisomeren Salze ihm zu überlassen und dabei nach freundlicher brieflicher Mitteilung vom 17. November 1913 sehr interessante Ergebnisse erhalten. Die Isomerie des Hydrazids steht in enger Beziehung zu der der Fulminursäure, stellt aber einen besonders komplizierten Fall dar. Näheres wird Herr Dr. Voigt nach Abschluß der Untersuchung beider Verbindungen an anderer Stelle berichten.

Wie bereits früher erwähnt, bildet sich beim Schütteln einer wäßrigen Lösung von Nitrocyanaacethydrazid-Diammonium mit Benzaldehyd neben Benzaldazin das freie Hydrazid; dagegen gelingt die Kondensation leicht durch Einwirkung von Benzaldehyd auf eine wäßrige Lösung von Nitrocyanaacethydrazid bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure. Das so entstehende weiße Benzalnitrocyanaacethydrazid,  $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , verhält sich wie eine starke Säure und scheidet sich aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern unverändert wieder aus. Beim Erhitzen mit Wasser zeigt es ein höchst eigentümliches Verhalten; schon beim gelinden Erwärmen damit tritt starker Benzaldehydgeruch auf, und bei kurzem Kochen wird die Verbindung quantitativ in Benzaldehyd und wasserfreies Nitrocyanaacethydrazid gespalten. Die Hydrolyse vollzieht sich hierbei unter der katalytischen Einwirkung der von der Benzalverbindung selbst herrührenden H-Ionen.

In einer wäßrigen Lösung von Natriumnitrit löst sich Nitrocyanaacethydrazid leicht auf zu einer gelbroten Flüssigkeit; beim Eindampfen im Vakuum hinterbleiben schwach gelbliche, feine Nadeln des Natriumsalzes des Nitrocyanaessigsäureazids. Säuert man die wäßrige Lösung dieses Natriumsalzes mit Schwefelsäure an, so entsteht das wasserlösliche, freie Nitrocyanaessigsäureazid, das der sauren Lösung durch Schütteln mit Äther entzogen werden kann und beim Verdunsten des Äthers als weiße, feste, strahlig krystallinische, an der Luft zerfließliche Masse zurückbleibt:



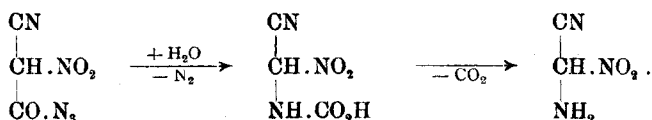
Das Natriumsalz des Azids wurde wegen seiner stark explosiven Eigenschaften nicht analysiert; das weniger explosive, freie Azid gab bei der Analyse Zahlen, die auf den Gehalt von 1 Mol. Krystallwasser schließen lassen. Mit Anilin lieferte Nitrocyanessigsäureazid unter Anlagerung einfach das entsprechende, in Wasser spielend lösliche Anilinsalz, das gleich dem Azid selbst ein Molekül Wasser zu enthalten scheint; auf die Azidgruppe wirkt hierbei das Anilin nicht unter Anilidbildung ein.

Beim Kochen des Nitrocyanessigsäureazids mit absolutem Alkohol trat lebhafte Stickstoffentwicklung auf; es gelang aber nicht, aus dem beim Eindampfen der gelbroten alkoholischen Lösung erhaltenen Rückstand durch Umkrystallisieren das erwartete Nitrocyanmethylurethan,  $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , in reinem Zustand zu isolieren. Der Rückstand lieferte beim Kochen mit verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler Kohlensäure; die salzsaure Lösung enthielt reichliche Mengen Chlorammonium und Blausäure. Die Bildung von Blausäure läßt darauf schließen, daß das zunächst unter Kohlensäureabspaltung entstehende Amin,  $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{NH}_2$ , sofort weiter hydrolysiert wird.

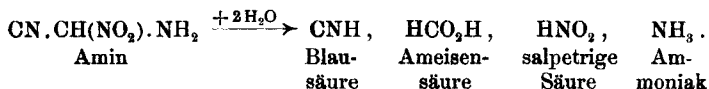
Eingehend untersucht wurde die Art dieses Zerfalls bei der Zersetzung des Nitrocyanessigsäureazids mit Wasser. Hierbei entwickelten sich keinerlei Stickstoffwasserstoffsäure, aber reichliche Mengen Stickstoff, Kohlensäure und Blausäure. Die erhaltene Menge Stickstoff war scheinbar größer, als dem erwarteten Austritt von 1 Mol. Stickstoff entspricht; die nähere Untersuchung ergab, daß das Gas beträchtliche Mengen Kohlenoxyd enthielt. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde das Azid am absteigenden Kühler mit Wasser gekocht und einerseits die überdestillierende Blausäure als Cyansilber, andererseits die entwickelte Kohlensäure durch Absorption mit Natronkalk quantitativ bestimmt; dabei wurde gefunden, daß die Blausäure nicht als solche, sondern in Form ihres Ammonsalzes übergeht, und zwar wurde ungefähr die Hälfte der für die Abspaltung von 1 Mol. Blausäure berechneten Menge erhalten, die Menge der gebildeten Kohlensäure war umgekehrt größer, als dem Austritt von 1 Mol. entspricht. Die rückständige, gelbrote Lösung hinterließ nach dem Abfiltrieren

von Spuren einer ausgeschiedenen schwer löslichen Substanz beim Eindampfen im Vakuum eine klebrige, hygroskopische Masse, deren Gewicht ungefähr  $\frac{1}{4}$  von dem des angewandten Azids betrug. Die wäßrige neutral reagierende Lösung dieses Rückstandes gab mit Natronlauge schon in Kälte Ammoniak, enthielt also Ammonsalz. Die Flüssigkeit nahm dabei eine dunkelrote Färbung an, die beim Ansäuern einem schönen Hellgelb Platz machte; beim Kochen der verdünnten schwefelsauren Lösung gingen weder Blausäure noch Ameisensäure über.

Ein vollkommen klares Bild über den Verlauf der Zersetzung läßt sich aus diesen Beobachtungen nicht gewinnen; sehr wahrscheinlich spielen sich dabei mehrere Reaktionen nebeneinander ab. Das Azid dürfte mit Wasser unter Stickstoffentwicklung zunächst eine unbeständige Carbaminsäure liefern, die sofort unter Austritt von Kohlensäure in das entsprechende Amin übergeht:



Dieses Amin enthält neben der positiven Aminogruppe an demselben Kohlenstoffatom zwei stark negative Radikale, eine Cyan- und eine Nitrogruppe; eine derartige Anhäufung entgegengesetzter Radikale ist aber bekanntlich sehr labil. Das Amin wird somit sofort unter Wasseraufnahme weiter gespalten, indem die Aminogruppe als Ammoniak, die Cyan- und die Nitrogruppe bezüglich als Blausäure und salpetrige Säure von dem mittleren Kohlenstoffatom sich ablösen, wodurch dieses in Ameisensäure übergeht:



Letztere wird wiederum nicht als solche, sondern in Form ihres Anhydrids, des Kohlenoxyds, erhalten, teilweise aber auch durch die salpetrige Säure zu Kohlensäure oxydiert, während die Blausäure zusammen mit dem gebildeten Ammoniak als Ammonsalz sich verflüchtigt.

Die im folgenden näher beschriebenen Hydrazide der Cyanessigsäure, Isonitrosocyanessigsäure und Nitrocyanessigsäure bilden ihren basischen Eigenschaften nach eine absteigende, dem sauren Charakter nach eine aufsteigende Reihe.

Was zunächst die basischen Eigenschaften betrifft, so kommen dieselben bei den Hydraziden der Cyan- und Isonitrosocyanessigsäure vor allem in der leichten Bildung beständiger Chlorhydrate zum Ausdruck; demgegenüber vermag Nitrocyanessigsäure kein salzsaures Salz mehr zu liefern.

Daß das Cyanacethydrazid<sup>1)</sup> auch saure Eigenschaften besitzt, war seither nicht bekannt; wie wir fanden, löst sich dasselbe in Natronlauge leichter als in Wasser, ferner wird die in Wasser unlösliche Benzalverbindung von Alkalien spielend aufgenommen und aus dieser Lösung durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Der schwach saure Charakter beruht in diesem Falle auf der vorhandenen „sauren Methylengruppe“. Derselbe erfährt durch den Eintritt der Isonitrosogruppe beträchtliche Steigerung; während Cyanacethydrazid mit Hydrazinhydrat nicht mehr unter Salzbildung reagiert, liefert Isonitrosocyanacethydrazid damit ein wohl charakterisiertes Diammoniumsalz. Mit dem Ersatz der Nitroso- durch die Nitrogruppe nimmt der saure Charakter auf Kosten der basischen Eigenschaften derart zu, daß letztere gänzlich verloren gehen. Besonders charakteristisch in dieser Hinsicht ist ein Vergleich der drei Azide in bezug auf ihr Verhalten gegen das schwach basische Anilin; die Azide der Cyan- und Isonitrosocyanessigsäure werden dabei in die Anilide übergeführt, Nitrocyanessigsäureazid dagegen unter Erhaltung der Azidgruppe in sein Anilinsalz umgewandelt.

Für die sorgfältige Ausführung mehrerer ergänzender Versuche sagen wir auch an dieser Stelle Herrn Dr. Carl Eyer besten Dank.

<sup>1)</sup> v. Rothenburg, Ber. 27, 687 (1894).



## Experimentelles.

## I. Das Hydrazid der Cyanessigsäure.

Cyanacet-hydrazid,  $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ .

Zur Darstellung verfahren wir nach den Angaben von v. Rothenburg<sup>1)</sup>, nur gingen wir dabei statt von dem Äthyl- von dem Methylester aus.

99 g Cyanessigsäuremethylester (1000 MM.)<sup>2)</sup>, der von Kahlbaum bezogen war, wurden in der fünffachen Menge absoluten Alkohols gelöst, mit 60 g Hydrazinhydrat (1200 MM.) versetzt und die Mischung 1 Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht; beim Erkalten schied sich reines Cyanacethydrazid ab vom Schmp. 114,5–115° und den übrigen angegebenen Eigenschaften in zentimetergroßen, herrlich ausgebildeten, farblosen Prismen und fast quantitativer Ausbeute.

Salzsaures Cyanacet-hydrazid. 25 g Cyanacethydrazid (250 MM.) wurden in der zehnfachen Menge warmem absoluten Alkohol gelöst und überschüssige ätherische Salzsäure hinzugefügt; dabei entstand sofort ein weißer, feinkristallinischer Niederschlag. Dieser wurde nach halbstündigem Stehen der Mischung in Eiswasser abgesaugt, zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit Äther ausgewaschen und im Vakuum über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 28 g entsprechend 83%. Das Salz ist in kaltem Wasser spielend löslich und schmilzt bei 145°.

0,1630 g gaben 44,6 ccm N bei 14° und 739 mm.

0,2006 g gaben 0,2115 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_3\text{Cl}$ (135,5):		Gefunden:
N	31,00	31,13 %
Cl	26,20	26,08 „

Cyanessigsäure-azid,  $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$ .

Eine Lösung von 6,8 g salzsaurem Cyanacethydrazid (50 MM.) in 10 ccm Wasser wurde mit 20 ccm Äther überschichtet und unter guter Kühlung in einer Kältemischung nach und nach 3,45 g Natriumnitrit (50 MM.) in konzentrierter

<sup>1)</sup> Ber. 27, 687 (1894).

<sup>2)</sup> MM. = Milligramm-Molekulargewicht oder Millimol.

wäßriger Lösung hinzugegeben; dabei trat lebhafte Gasentwicklung ein. Der Äther wurde darauf im Scheidetrichter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und letztere noch zweimal mit frischem Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden durch ein trockenes Filter filtriert. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur hinterblieb Cyanessigsäureazid als schwach gelbliches, leicht explosives Öl von äußerst stechendem Geruch.

Umwandlung in Cyanacet-anilid. Die ätherische Lösung des Azids wurde mit überschüssigem Anilin versetzt; nach kurzem Stehen schied sich plötzlich unter heftigem Aufkochen ein fester, weißer Niederschlag ab. Dieser krystallisierte aus warmem Alkohol beim Erkalten in weißen Blättchen, die bei 198,5—200° schmolzen. Die Verbindung erwies sich als identisch mit Cyanacetanilid, das auf anderem Wege bereits von Haller<sup>1)</sup> und Quenda<sup>2)</sup> dargestellt worden ist.

#### Cyanmethyl-urethan, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ .

Das nach dem obigen aus 6,8 g salzsaurem Cyanacet-hydrazid (50 MM.) erhaltene Cyanessigsäureazid wurde in 34 ccm absolutem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung am Rückflußkühler auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die anfangs äußerst lebhafte Stickstoffentwicklung war nach einstündigem Kochen so gut wie beendet. Die hellbraune alkoholische Lösung wurde darauf zuerst unter gewöhnlichem Druck bis zur Hälfte abdestilliert und schließlich im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure völlig eingedunstet. Das zurückbleibende Öl erstarrte allmählich zu einer schwach bräunlichen, strahlig krystallinischen Masse. Letztere wurde auf Ton abgepreßt und aus viel siedendem Ligroin umkrystallisiert; aus der wieder erkalteten Lösung schieden sich beim Stehen weiße, äußerst leichte, seidengänzende Nadeln ab, während die Mutterlauge beim langsamen Verdunsten eine weitere Menge der gleichen Substanz lieferte in herrlich ausgebildeten, zentimeterlangen, dünnen Prismen. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum über Paraffin getrocknet.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 121, 189 (1895).

<sup>2)</sup> Chem. Centr. 1892, I, S. 883.

0,1657 g gaben 0,2840 g CO<sub>2</sub> und 0,0946 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1259 g gaben 24,2 ccm N bei 11° und 736 mm.

Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (128):		Gefunden:
C	46,87	46,74 %
H	6,25	6,38 „
N	21,88	22,07 „

Cyanmethyleurethan schmilzt bei 145° und ist in Alkohol schon in der Kälte äußerst leicht löslich; von warmem Ligroin wird die Substanz ziemlich schwer aufgenommen, scheidet sich aber beim Erkalten größtenteils wieder ab.

### Hydrolyse von Cyanmethyl-urethan.

(Bildung von Ammoniak und Glykokoll.)

18 g Cyanmethyleurethan (Rohprodukt; 17,92 g entsprechen 140 MM.) wurden mit 250 ccm verdünnter 20prozent. Salzsäure (1400 MM. HCl) längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Nach 24stündigem Kochen war die Kohlensäureentwicklung so gut wie beendet. Die salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der weiße, krystallinische Rückstand durch längeres Stehen im Vakuum über Kali und Schwefelsäure von den letzten Spuren Salzsäure und Wasser befreit; seine Menge betrug 18 g.

Eine Probe des Rückstandes zeigte beim Übergießen mit Natronlauge schon in der Kälte deutlichen Geruch nach Ammoniak. Der Rückstand enthielt somit Chlorammonium. Zum Nachweis des außerdem darin vorhandenen salzsauren Glykokolls wurde das gesamte Produkt mit einer Mischung von 30 ccm kalt gesättigter absolut-alkoholischer Salzsäure und dem gleichen Volumen absoluten Alkohols 1 Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht und der ungelöst bleibende Anteil heiß filtriert. Letzterer sublimierte beim Erhitzen unzersetzt und besaß alle Eigenschaften von reinem Salmiak. Das Filtrat erstarrte beim Erkalten zu einer dichten Masse weißer, seidenglänzender Nadeln; durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum wurde eine weitere Menge der gleichen Substanz gewonnen. Die Gesamtausbeute betrug 7,4 g, entsprechend 38%. Die erhaltene Verbindung erwies sich als völlig identisch mit auf anderem Wege dargestelltem Glykokolläthylesterchlorhydrat<sup>1)</sup>. Die Substanz zeigte

<sup>1)</sup> Curtius, dies. Journ. [2] 37, 160 (1888).

den angegebenen Schmp. 144°. Zur Analyse wurde dieselbe nochmals aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1278 g gaben 11,7 ccm N bei 19° und 740 mm.

Berechnet für $C_4H_{10}O_2NCl$ (189,5):	Gefunden:
N	10,04
	10,20 %.

Zur weiteren Charakterisierung wurde der gewonnene salzsaure Glykokolläthylester in Diazoessigsäureäthylester<sup>1)</sup> übergeführt und aus letzterem Bisdiazoessigsäure (N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonensäure)<sup>2)</sup> (Schmp. 156° unter lebhafter Zersetzung) dargestellt. Diese endlich färbte sich beim Betupfen mit konzentrierter Salpetersäure sofort rot infolge Oxydation zu 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonensäure und lieferte beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlensäure nach dem Erkalten derbe, glasglänzende Prismen von Hydrazinsulfat vom Schmelzpunkt 254°.

## II. Das Hydrazid der Isonitrosocyanessigsäure.

Diammoniumsalz des Isonitroso-cyanessigsäuremethylesters,  $CN.C(:NON_2H_5).CO_2CH_3$ .

1,28 g Isonitrosocyanessigsäuremethylester (10 MM.) vom Schmp. 123°, der aus Cyanessigsäuremethylester nach der Vorschrift von Conrad und Schulze<sup>3)</sup> dargestellt war, wurden in der doppelten Gewichtsmenge absolutem Alkohol gelöst; auf Zusatz der berechneten Menge Hydrazinhydrat (0,5 g = 10 MM.) fiel das Diammoniumsalz als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Letzterer wurde nach kurzem Stehen abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Salz ist in Wasser spielend löslich, unlöslich in Äther, sehr schwer in kaltem absolutem Alkohol, leichter beim Erwärmen. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen sintert es bereits bei 78° zusammen, zersetzt sich aber völlig erst gegen 100°. Das Rohprodukt lieferte bei der Analyse nachstehende Zahlen:

<sup>1)</sup> Curtius, dies. Journ. [2] 38, 396 (1888).

<sup>2)</sup> Curtius u. Lang, dies. Journ. [2] 38, 531 (1888); Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 41, 3161 (1908).

<sup>3)</sup> Ber. 42, 736 (1909).

0,1558 g gaben 48 ccm N bei 18° und 754 mm.

Berechnet für $C_4H_5O_3N_4$ (160):		Gefunden:
N	35,00	35,14 %.

Die wäßrige Lösung der Substanz gab beim Schütteln mit Benzaldehyd einen gelben, flockigen Niederschlag; dieser war in Äther klar löslich und bestand somit aus reinem Benzaldazin.

Diammoniumsalz des Isonitroso-cyanacet-hydrazids,  
 $CN.C(:NON_2H_6).CO.NH.NH_2$ .

2,4 g Diammoniumsalz des Isonitrosoesters (15 MM.) wurden mit 10 ccm absolutem Alkohol versetzt, 0,75 g Hydrazinhydrat (15 MM.) zugefügt und das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert, mit absolutem Alkohol und Äther ausgewaschen und aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert; beim Abkühlen schied sich das Diammoniumsalz des Isonitrosocyanacethydrazids aus in Form schöner, gelber Nadeln vom Zersetzungspunkt 135°.

0,2150 g gaben 0,1766 g  $CO_2$  und 0,0976 g  $H_2O$ .

0,1089 g gaben 49,8 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_5H_8O_2N_6$ (160):		Gefunden:
C	22,50	22,40 %
H	5,00	5,08 „
N	52,50	52,44 „

Das Salz gibt in wäßriger Lösung mit Eisenvitriol eine tiefe Violett färbung, die auf Zusatz von Natronlauge bestehen bleibt. Dieses Verhalten erinnert an eine ähnliche Reaktion des Natriumsalzes des Isonitrosocyanacetamids (desoxyfulminursaures Natrium); die wäßrige Lösung des letzteren färbt sich nämlich nach Conrad und Schulze<sup>1)</sup> mit Eisenvitriol zunächst rot, auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Natronlauge entsteht ein tief blauer Niederschlag, der sich in viel Wasser mit intensiv königsblauer Farbe löst.

Silbersalz. 4,8 g obigen Diammoniumsalzes (30 MM.) wurden in Wasser gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von etwas weniger als der berechneten Menge Silbernitrat (5 g) versetzt; dabei schied sich ein dicker, brauner Niederschlag

<sup>1)</sup> Ber. 42, 738 (1909).

aus, der abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde; die Ausbeute betrug 7 g und war somit quantitativ. Das Silbersalz zersetzt sich mit Wasser schon bei gelindem Erwärmen sehr schnell unter Schwarzfärbung.

0,3300 g gaben beim Glühen 0,1527 g Ag.

Berechnet für $C_3H_3O_2N_4Ag$ (235):	Gefunden:
Ag 45,96	46,27 % .

Das Bleisalz wurde in gleicher Weise durch Fällung von 4,8 g Diammoniumsalz (30 MM.) mit 5,68 g Bleiacetat (15 MM.) in wäßriger Lösung als schwer löslicher Niederschlag von hellbrauner Farbe erhalten.

Isonitroso-cyanacet-hydrazid,  
CN.C(:NOH).CO.NH.NH<sub>2</sub>.

Versuche, das freie Isonitrosocyanacethydrazid durch Zerlegung des Silbersalzes mittels Schwefelwasserstoff darzustellen, führten zu keinem Ergebnis; auch aus dem beständigeren Bleisalz gelang es auf diesem Wege nicht, das reine Hydrazid zu erhalten. Letzteres wurde aber leicht aus dem ursprünglichen Diammoniumsalz folgendermaßen gewonnen:

1,6 g Diammoniumsalz (10 MM.) wurden in konzentrierter wäßriger Lösung unter Kühlung mit Eis mit der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure versetzt; dabei fiel ein hell lachsfarbiger, aus glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt und mehrere Mal mit absolutem Alkohol ausgewaschen; seine Menge betrug 1 g, entsprechend 60%. Zur Analyse wurde die Substanz aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert; beim Erkalten schieden sich bräunliche, glänzende Blättchen ab, die scharf bei 166° unter lebhafter Zersetzung schmolzen.

0,1858 g gaben 0,1940 g CO<sub>2</sub> und 0,0436 g H<sub>2</sub>O.

0,0853 g gaben 33 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_3H_4O_2N_4$ (128):	Gefunden:
C 28,12	28,48 %
H 3,13	2,63 „
N 43,75	43,80 „ .

1,28 g Hydrazid (10 MM.) wurden in warmem absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat (0,5 g) kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt; die so

erhaltene gelbe Substanz besaß alle Eigenschaften des ursprünglichen Diammoniumsalzes. Das Rohprodukt zeigte den Schmp. 132°; durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden schöne, gelbe Nadeln erhalten, die nunmehr scharf bei 135° schmolzen.

Salzsaures Isonitroso-cyanacet-hydrazid. 1,28 g Hydrazid (10 MM.) wurden in 5 ccm Wasser suspendiert und unter guter Kühlung im Kältegemisch Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Substanz löste sich dabei zunächst auf, alsdann schied sich das salzsaure Hydrazid als hellgelber, krystallinischer Niederschlag ab. Letzterer wurde auf einem gehärteten Filter abgesaugt und im Vakuum über Kali getrocknet. Ausbeute: 0,9 g, entsprechend 55%.

0,0940 g gaben 28,1 ccm N bei 18° und 753 mm.

0,1567 g gaben nach Carius 0,1369 g AgCl.

Berechnet für $C_3H_5O_3N_4Cl$ (164,5):		Gefunden:
N	34,15	34,05 %
Cl	21,62	21,60 „

Das Salz ist in Wasser sowie in Alkohol schon in der Kälte spielend löslich, in Äther dagegen fast unlöslich. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich die Substanz zunächst rot, dann allmählich dunkel und zersetzt sich plötzlich bei 204°.

Benzal-isonitroso-cyanacet-hydrazid,  
 $CN.C(:NOH).CO.NH.N:CH.C_6H_5.$

a) Aus Isonitroso-cyanacet-hydrazid-Diammonium.

Eine Lösung von 1,6 g Diammoniumsalz (10 MM.) in 32 ccm Wasser wurde unter Schütteln tropfenweise mit 3,18 g Benzaldehyd (30 MM.) versetzt. Das ausgeschiedene, gelbe Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und mit Äther ausgezogen. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung hinterblieb Benzaldazin, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den angegebenen Schmp. 93° zeigte. Der in Äther unlösliche Rückstand wurde in warmem verdünntem Alkohol gelöst; beim Erkalten schied sich reines Benzalisonitrosocyanacethydrazid aus in weißlich gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Zersetzungspunkt 148°.

0,1481 g gaben 0,3020 g  $CO_2$  und 0,0540 g  $H_2O$ .

0,1079 g gaben 25,2 ccm N bei 23° und 757 mm.

320 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_4$ (216):		Gefunden:
C	55,56	55,61 %
H	3,70	4,08 „
N	25,93	26,08 „

Die Substanz wird von verdünnten Alkalien spielend aufgenommen und scheidet sich beim Ansäuern der gelben alkalischen Lösung als hellgelber, voluminöser Niederschlag unverändert wieder ab.

b) Aus Isonitroso-cyanacet-hydrazid.

Das Hydrazid wurde in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt; der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen schwach gelben Blättchen waren dem Aussehen nach von den nach a) dargestellten Nadeln verschieden, zeigten aber gleichen Zersetzungspunkt (148°) und gleiche Zusammensetzung.

0,0539 g gaben 12,3 ccm N bei 16° und 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_4$ (216):		Gefunden:
N	25,93	26,03 %

Aceton-isonitroso-cyanacet-hydrazid,  
 $CN.C(:NOH).CO.NH.N:C(CH_3)_2$ .

Isonitrosocyanacethydrazid-Diammonium wurde mit überschüssigem Aceton versetzt. Unter lebhafter Erwärmung löste sich das Salz zunächst auf; nach einiger Zeit schieden sich hellgelbe, körnige Krystalle aus. Diese wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt schmolz bei 205° und wurde direkt der Analyse unterworfen.

0,1204 g gaben 0,1895 g  $CO_2$  und 0,0524 g  $H_2O$ .

0,1484 g gaben 43,5 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_2N_4$ (168):		Gefunden:
C	42,86	42,93 %
H	4,76	4,87 „
N	33,33	33,24 „

Das Filtrat hinterließ beim Eindunsten einen gelben, öligen Rückstand von eigentümlich scharfem, an Coniin erinnernden Geruch; derselbe enthielt jedenfalls Bisdimethylazimethy-



len<sup>1)</sup>, das durch Einwirkung von Aceton auf das Diammonium des angewandten Hydrazinsalzes entstanden war.

Acetonisonitrosocyanacethydrazid läßt sich aus viel kochendem Alkohol oder Aceton unzersetzt umkrystallisieren; die so erhaltenen gelben, kompakten Krystalle zeigten unter dem Mikroskop prismatische Form und besaßen den gleichen Schmelzpunkt 205° wie das Rohprodukt.

Isonitroso-cyanessigsäure-azid,  $CN.C(:NOH).CO.N_3$ .

3,2 g Diammoniumsalz des Isonitrosocyanacethydrazids (20 MM.) wurden in wenig Wasser gelöst, mit einer gleichfalls konzentrierten Lösung von 2,8 g Natriumnitrit (40 MM.) vermischt, mit Äther überschichtet und unter guter Kühlung in einer Kältemischung und fortwährendem Umschütteln allmählich 7,3 ccm verdünnte Salzsäure vom spez. Gewicht 1,10 (40 MM. HCl) hinzugefügt. Jeder einfallende Tropfen Salzsäure erzeugte stürmische Stickstoffentwicklung. Die gelbe ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und letztere nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden durch ein trockenes Filter filtriert und im Vakuumexsiccator in einer geräumigen Schale eingedunstet. Das zunächst entstehende Öl erstarrte rasch zu einer schwach gelben, strahlig krystallinischen Masse. Die Ausbeute an Azid betrug 2,2 g, entsprechend 79% der Theorie. Das Rohprodukt lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,0851 g gaben 36,6 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für $C_2H_3O_2N_5$ (139):	Gefunden:
N	50,36
	47,37 %.

Isonitrosocyanessigsäureazid ist in Äther, Alkohol und Aceton leicht löslich; auf dem Spatel erhitzt, explodiert es mit schwachem Knall. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird Stickstoffnatrium abgespalten.

Umwandlung in Isonitroso-cyanacet-anilid. Die ätherische Lösung von 1,4 g Isonitrosocyanessigsäureazid (10 MM.) wurde mit 0,9 g frisch destilliertem Anilin vermischt. Nach zweitägigem Stehen wurde der ausgeschiedene krystal-

<sup>1)</sup> Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 164 (1891).

linische Körper abgesaugt, mit Äther gewaschen und in heißem Wasser gelöst; beim Erkalten der wäßrigen Lösung fielen rein gelbe Prismen aus. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1185 g gaben 22,4 ccm N bei 19° und 756 mm.

Berechnet für $C_9H_7O_3N_3$ (189):	Gefunden:
N 22,22	22,46 %.

Die Verbindung schmolz bei 218—220° unter Gasentwicklung und zeigte auch alle übrigen Eigenschaften des zuerst von Dimroth und Dienstbach<sup>1)</sup> auf anderem Wege dargestellten Cyanoximidoacetanilids.

Isonitroso-cyanmethyl-urethan,  
 $CN.C(:NOH).NH.CO_2C_2H_5$ .

Isonitrosocyanessigsäureazid wurde mit absolutem Alkohol bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung am Rückflußkühler gekocht, die gelbe alkoholische Lösung auf dem Wasserbad stark eingengt und sodann im Vakuum über Schwefelsäure völlig eingedampft. Der Rückstand erstarrte beinahe völlig zu einer hellgrauen, krystallinischen Masse. Durch Umkrystallisieren aus wenig warmem Benzol wurden weiße, körnige Krystalle erhalten, die bei 96—97° schmolzen und zur Analyse im Vakuum über Paraffin getrocknet wurden.

0,1497 g gaben 0,2108 g  $CO_2$  und 0,0622 g  $H_2O$ .

0,1290 g gaben 31,6 ccm N bei 25° und 750 mm.

Berechnet für $C_9H_7O_3N_3$ (157):	Gefunden:
C 38,22	38,40 %
H 4,46	4,65 „
N 26,75	26,82 „

Das Urethan ist spielend löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in warmem Benzol, unlöslich in Ligroin.

Hydrolyse von Isonitroso-cyanmethyl-urethan.

(Bildung von Ammoniak, Hydroxylamin und Oxalsäure).

Isonitrosocyanmethylurethan (Rohprodukt) wurde mit konzentrierter Salzsäure so lange unter Rückfluß gekocht, als noch Kohlensäureentwicklung stattfand. Sodann wurde die Lösung

<sup>1)</sup> Ber. 41, 4076 (1908).

zur Trockene eingedampft und durch mehrtägiges Stehen im Vakuum über Natronkalk die überschüssige Salzsäure völlig entfernt.

Eine Probe des weißen krystallinischen Rückstandes entwickelte beim Übergießen mit Natronlauge Ammoniak; die salpetersaure Lösung schied auf Zusatz von Silbernitrat Chlorsilber ab.

Zum Nachweis des gebildeten salzsauren Hydroxylamins wurde eine andere Probe in wäßriger Lösung mit Natronlauge übersättigt und Fehlingsche Lösung hinzugefügt; bei gelindem Erwärmen der Mischung fiel rotes Kupferoxydul aus. Endlich zeigte der Rückstand sehr schön die von Bamberger<sup>1)</sup> angegebene Farbenreaktion auf Hydroxylamin: Die wäßrige Lösung wurde zunächst mit Natriumacetat versetzt und dann ungefähr 1 Minute lang mit einer Spur Benzoylchlorid geschüttelt; beim nachfolgenden Zusatz von verdünnter Salzsäure und Eisenchlorid färbte sich die Flüssigkeit intensiv violettrot durch Bildung des charakteristischen Eisensalzes der Benzhydroxamsäure.

Die Hauptmenge des Rückstandes wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Essigsäure wieder angesäuert und in der Siedehitze die Oxalsäure mit Chlorcalciumlösung als Calciumsalz gefällt. Letzteres wurde zur Analyse bei 130° getrocknet.

0,1254 g gaben beim Glühen 0,0474 g CaO.

Berechnet für $C_2O_4Ca + H_2O$ (146):	Gefunden:
Ca            27,40	27,02 %.

### III. Das Hydrazid der Nitrocyanessigsäure.

Kaliumsalz des Nitro-cyanessigsäure-methylesters,  
 $CN.C(NO.OK).CO_2CH_3$ .

Diese Verbindung wurde analog dem von Conrad und Schulze<sup>2)</sup> für das Kaliumsalz des Nitrocyanessigsäureäthylesters angegebenen Verfahren durch Oxydation von Isonitrosocyanessigsäuremethylester mittels Kaliumpermanganat folgendermaßen gewonnen:

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

<sup>2)</sup> Ber. 42, 737 (1909).

Eine Lösung von 38,4 g Isonitrosocyanessigsäuremethylester (300 MM.) in 100 ccm Wasser wurde mit 1 Liter  $\frac{1}{2}$  n-Kaliumpermanganatlösung (200 MM.  $\text{KMnO}_4$ ) kurze Zeit auf dem Wasserbad gelinde erwärmt; dabei entwickelten sich geringe Mengen Blausäure. Sodann wurde vom gebildeten Braunstein abfiltriert und das gelbe Filtrat auf dem Wasserbad bis zum Beginn der Krystallisation stark eingedampft. Beim Abkühlen auf  $0^\circ$  schied sich das Kaliumsalz des Nitrocyanessigsäuremethylesters in farblosen Krystallen aus; diese wurden abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 31,3 g, entsprechend 57% der Theorie. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt nochmals aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert; auf je 5,4 g wurden 10 ccm kochendes Wasser angewandt. Dabei blieben geringe Mengen einer weißen, auch in der Hitze äußerst schwer löslichen Substanz unbekannter Natur zurück; aus dem Filtrat schied sich das reine Kaliumsalz in weißen, glänzenden Blättchen aus, die bei  $264\text{--}266^\circ$  unter Zersetzung schmolzen. Bei diesem Umlösen geht fast die Hälfte der Substanz verloren; dasselbe ist aber zur Reindarstellung der im folgenden beschriebenen Verbindungen unbedingt erforderlich. Erfolgt beim Schütteln mit viel kaltem Wasser keine klare Lösung, so muß das Salz nochmals wie oben aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1981 g gaben 0,0920 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{K}$  (182):  
K 21,43

Gefunden:  
20,86 %.

Verwendet man zur Oxydation des Isonitrosoesters einen Überschuß von Kaliumpermanganat und fügt zur Zerstörung desselben vor dem Abfiltrieren des Mangansuperoxyds Alkohol zu, so erhält man zwar ein farbloses Filtrat, aber eine geringere Ausbeute und ein weniger reines Kaliumsalz, das mehr von dem oben erwähnten, schwer löslichen Nebenprodukt enthält. Ferner wurde beobachtet, daß bei Anwendung der berechneten Menge Permanganat das Filtrat sich um so stärker gelb färbt, je länger man mit dem Oxydationsmittel erwärmt.

Nitro-cyanessigsäure-methylester,  
 $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

5,46 g reines Kaliumsalz des Nitrocyanessigsäuremethylesters (30 MM.) wurden in wenig Wasser gelöst und 30 ccm  $\frac{1}{1}$  n-Silbernitratlösung (30 MM.  $\text{AgNO}_3$ ) hinzugefügt. Das als dicker, weißer Niederschlag abgeschiedene Silbersalz wurde abgesaugt, einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, noch feucht in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wurde zunächst bei 50° unter 15 mm Druck stark eingeengt und endlich bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum völlig zur Trockne eingedampft; dabei krystallisierte reiner Nitrocyanessigsäuremethylester aus in prächtigen, weißen, seideglänzenden Nadelchen vom Schmp. 76°. Die Ausbeute betrug nur 4,2 g, entsprechend 86,4%, da das Silbersalz in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich ist und so beim Auswaschen Verluste entstehen. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

- I. 0,1490 g gaben 0,1608 g  $\text{CO}_2$  und 0,0529 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1475 g gaben 22,9 ccm N bei 14° und 743 mm.  
 II. 0,1758 g gaben 27,3 ccm N bei 19° und 746 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (162):	I.	II.
C	29,63	29,43	— %
H	3,70	3,97	— „
N	17,28	17,76	17,44 „.

Für den wasserfreien Ester,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2$  (144), berechnen sich: C 33,33, H 2,78, N 19,44%. Die Substanz enthält somit 1 Mol. Krystallwasser. In Wasser und Methylalkohol ist sie leicht löslich, schwerer in Äther.

Bei öfterer Darstellung wurde einmal eine krystallinische Substanz erhalten, die sich beim Aufbewahren im Vakuum unter Gewichtsverlust teilweise verflüssigte und beim Stehen an der Luft unter Gewichtszunahme wieder erstarrte. Diese Erscheinung beruhte jedenfalls auf einer Abgabe und nachfolgenden Wiederaufnahme des Krystallwassers; wenigstens lieferte das an der Luft wieder erstarrte und gewichtskonstant gewordene Produkt bei der Analyse auf den wasserhaltigen Ester stimmende Werte:

### 326 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

0,1079 g gaben 16,3 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_4H_4O_4N_2 + H_2O$ (162):	Gefunden:	
N	17,28	17,10 %.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von 0,5 g des Esters gab auf Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion einen weißen, krystallinischen Niederschlag; durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser wurden weiße Blättchen erhalten, die bei 266° unter Zersetzung schmolzen und mit dem ursprünglichen Kaliumsalz völlig identisch waren. Ausbeute 0,3 g.

#### Diammoniumsalz des Nitro-cyanessigsäure-methyl- esters, $CN.C(NO.ON_2H_5).CO_2CH_3$ .

Eine Lösung von 1,62 g Nitrocyanessigsäuremethylester (10 MM.) in ungefähr 5 ccm warmem Methylalkohol wurde nach dem Abkühlen tropfenweise mit 0,5 g Hydrazinhydrat (10 MM.) versetzt und der ausgeschiedene weiße Krystallbrei aus wenig warmem, verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1065 g gaben 30,2 ccm N bei 17° und 742 mm.

Berechnet für $C_4H_8O_4N_4$ (176):	Gefunden:	
N	31,82	31,97 %.

Das Salz schmilzt bei 168° und ist in Wasser spielend löslich, dagegen schwerer in kaltem Methylalkohol. Die wäßrige Lösung gab beim Schütteln mit Benzaldehyd sofort einen gelben, flockigen Niederschlag von Benzaldazin (Schmp. 93°).

#### Diammoniumsalz des Nitro-cyanacet-hydrazids, $CN.C(NO.ON_2H_5).CO.NH.NH_2$ .

2,64 g Diammoniumsalz des Nitrocyanessigsäuremethyl-  
esters (15 MM.) wurden mit 1,1 g Hydrazinhydrat (22 MM.) kurze Zeit auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt; bei längerem Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit rot. Beim Abkühlen erstarrte die Lösung zu einer fast farblosen, krystallinischen Masse; diese wurde mit absolutem Alkohol angerieben, abgesaugt und zweimal aus gewöhnlichem Alkohol unter Zusatz einer Spur Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen seidenglänzenden Nadeln wurden zur Analyse im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,7 g, entsprechend 64%.

0,0963 g gaben 41,2 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_3H_3O_3N_6$ (176):	Gefunden:
N 47,73	47,78 %.

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich das Salz zunächst rot, sintert gegen 140° zusammen und zersetzt sich gegen 200° unter Aufschäumen. Auf dem Spatel rasch erhitzt, tritt nach vorübergehender Rotfärbung plötzliche Zersetzung ein unter Verpuffen.

Einwirkung von Benzaldehyd. 0,3 g Diammoniumsalz wurden in 50 ccm Wasser gelöst und so lange Benzaldehyd unter häufigem Umschütteln hinzugefügt, bis die Flüssigkeit bleibenden Geruch nach dem Aldehyd zeigte. Das ausgeschiedene Benzaldazin wurde abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Berechnet:	Gefunden:
Benzaldazin 0,35 g	0,28 g.

Das Filtrat vom Benzaldazin wurde zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds zweimal mit Äther ausgeschüttelt und dann in einer Glasschale im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure fast völlig zur Trockne verdampft. Am Rand der Schale schieden sich dabei gelblich gefärbte Krystalle aus, während aus der Mitte fast weiße Nadeln erhalten wurden. Letztere wurden möglichst sorgfältig von ersteren getrennt, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Substanz lieferte, mit verdünnter Schwefelsäure destilliert, keinen Benzaldehyd. Die wäßrige Lösung färbte sich beim Kochen rasch gelb unter Abscheidung gelber, kompakter Krystalle eines bedeutend schwerer löslichen Körpers. Durch diese Eigenschaften und durch die Analyse erwies sich die weiße Verbindung als identisch mit dem später näher beschriebenen krystallwasserhaltigen Nitrocyanacethydrazid.

0,0917 g gaben 28,7 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $C_3H_4O_3N_4 + H_2O$ (162):	Gefunden:
N 34,57	35,05 %.

Der gefundene Mehrgehalt von ungefähr 0,4% Stickstoff ist wahrscheinlich auf eine Verunreinigung der Substanz durch geringe Mengen des am Rand der Schale ausgeschiedenen

gelben Körpers zurückzuführen. Dieser stellt das wasserfreie Cyanacethydrazid,  $C_3H_4O_3N_4$  (144), dar, für das sich 38,89% Stickstoff berechnen; seine Bildung aus dem wasserhaltigen Hydrazid wurde auch bei der Gewinnung des letzteren aus dem Kaliumsalz beobachtet, als die wäßrige Lösung dieses Salzes nach Zusatz überschüssiger Salzsäure längere Zeit stehen gelassen wurde.

Kaliumsalz des Nitro-cyanessigsäure-hydrazids,  
 $CN.C(:NO.OK).CO.NH.NH_2$ .

Fein pulverisierter Kaliumnitrocyanessigsäuremethylester wurde mit dem 10fachen der berechneten Menge Hydrazinhydrat bis zur Lösung gelinde erwärmt; beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu einer weißen Krystallmasse von Kaliumnitrocyanacethydrazid. Bei Anwendung einer geringeren Menge Hydrazinhydrat tritt keine völlige Umsetzung ein; das Esterkaliumsalz bleibt zum Teil ungelöst und verunreinigt das gebildete Hydrazidkaliumsalz. Setzt man dagegen dem Reaktionsgemisch Wasser zu, so ist auch weniger Hydrazin ausreichend:

9,1 g Kaliumnitrocyanessigsäuremethylester (50 MM.) wurden mit 10 g Hydrazinhydrat (200 MM.) übergossen, durch allmähliche Zugabe von 40 ccm warmem Wasser in Lösung gebracht und noch ungefähr 5 Minuten lang gelinde erwärmt. Nach dem Abkühlen mit Eis wurde die ausgeschiedene weiße Krystallmasse abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 7 g, entsprechend 77%.

0,1120 g gaben 30,3 ccm N bei 12° und 750 mm.

0,1408 g gaben 0,0660 g  $K_2SO_4$ .

Berechnet für $C_3H_4O_3N_4K$ (182):	Gefunden:	
N	30,77	30,70 %
K	21,43	21,05 „ .

Das Salz ist in Wasser schon in der Kälte leicht löslich, sehr leicht beim Erwärmen; in Alkohol und Äther ist es unlöslich. Beim Verdunsten der wäßrigen Lösung erhält man prächtige, lange, sternförmig gruppierte Prismen. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft die Substanz ziemlich lebhaft.

Kaliumnitrocyanessigsäuremethylester wurde mit Hydrazinhydrat bis zur gründlichen Benetzung versetzt und einige



Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Unter deutlicher Ammoniakentwicklung färbte sich die Mischung tief rot. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit absolutem Alkohol wurde das rote, krystallinische Produkt abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen. Das so erhaltene Kaliumsalz wurde zwar nicht analysiert, dasselbe entspricht aber zweifellos der eingehend untersuchten roten Modifikation des Nitrocyanacethydrazid-Diammoniums und lieferte gleich dieser, wie im folgenden näher beschrieben, in wäßriger Lösung beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure das wasserfreie Hydrazid.

Nitro-cyanacet-hydrazid,  $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ .

a) Aus Nitrocyanacethydrazid-Diammonium.

1,76 g Nitrocyanacethydrazid-Diammonium (10 MM.) wurden unter gelindem Erwärmen in wenig Wasser gelöst und nach dem Wiedererkalten überschüssige verdünnte Salzsäure hinzugefügt. Der so entstehende dichte, weiße Niederschlag wurde nach halbstündigem Stehen bei  $0^\circ$  abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,1 g, entsprechend 76%.

b) Aus Nitrocyanacethydrazid-Kalium.

Die Lösung von 9,1 g Nitrocyanacethydrazid-Kalium (50 MM.) in 27 ccm heißem Wasser wurde mit 27 ccm verdünnter Salzsäure vom spez. Gewicht 1,10 (150 MM. HCl) versetzt und die Mischung sofort mit Eiswasser abgekühlt. Erhalten wurden 6 g Hydrazid, entsprechend 74%.

Das so gewonnene Nitrocyanacethydrazid enthält 1 Mol. Krystallwasser; letzteres wird auch bei längerem Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure nicht abgegeben, wohl aber beim Erhitzen auf  $110$ — $120^\circ$ .

a) Aus dem Diammoniumsalz dargestellt:

0,1009 g gaben 31,1 ccm N bei  $20^\circ$  und 753 mm.

b) Aus dem Kaliumsalz dargestellt:

0,1943 g gaben 0,1598 g  $\text{CO}_2$  und 0,0645 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1210 g gaben 37,2 ccm N bei  $19^\circ$  und 750 mm.

0,0441 g (nach 8 wöchigem Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure) gaben 13,4 ccm N bei  $17^\circ$  und 747 mm.

### 330 Darapsky u. Hillers: Hydrazid d. Cyanessigsäure etc.

0,4103 g verloren bei 3 stündigem Erhitzen im Xylolbad auf 120°  
0,0453 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für	Gefunden:	
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O (162):	a)	b)
C        22,22	—	22,43 — %
H        3,70	—	3,71 — „
N        34,57	34,77	34,71 34,50 „
H <sub>2</sub> O     11,11	—	11,04 — „

Das krystallwasserhaltige Hydrazid ist in kaltem Wasser mäßig löslich, leichter beim Erwärmen und scheidet sich bei raschem Abkühlen der heißen Lösung unverändert wieder ab in feinen, weißen Nadeln. Beim Kochen dagegen färbt sich die wäßrige Lösung rasch gelb, während zugleich, im Falle die Lösung nicht zu verdünnt ist, ein gelber, schwerer, krystallinischer Niederschlag ausfällt; dieser bildet, aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert, gelbe, kurze Prismen und stellt das wasserfreie Nitrocyanacethydrazid dar.

1 g wasserhaltiges Hydrazid (aus dem Kaliumsalz) wurde mit 30 ccm heißem Wasser übergossen und die farblose Lösung sofort in ein in Eiswasser stehendes Kölbchen hineinfltriert. Die ausgeschiedenen farblosen, filzigen Nadeln wurden nach einstündigem Stehen bei 0° abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ihre Menge betrug 0,78 g. Die Analyse ergab auf das wasserhaltige Hydrazid stimmende Werte:

0,7841 g verloren bei 120° 0,0872 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O (162):	Gefunden:
H <sub>2</sub> O        11,11	11,12 %.

Das Filtrat wurde in einem offenen Kolben 5 Minuten lang gekocht. Die farblose Flüssigkeit färbte sich dabei rasch intensiv gelb; beim Erkalten fielen gelbe Prismen (0,12 g) des wasserfreien Hydrazids aus, die, im Vakuum getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

0,0759 g gaben 26,2 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (144):	Gefunden:
N        38,89	39,08 %.

Das aus dem Diammoniumsalz dargestellte wasserhaltige Hydrazid ging beim Kochen mit Wasser in gleicher Weise in die wasserfreie Verbindung über, wie nachstehende Analyse beweist:

0,1094 g gaben 38,1 ccm N bei 21° und 753 mm.

Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (144):	Gefunden:
N        38,89	39,05 %.

Als einmal die verdünnte wäßrige Lösung des Kaliumsalzes nach Zusatz überschüssiger Salzsäure mehrere Tage

lang stehen gelassen wurde, färbten sich die ausgeschiedenen weißen Nadeln allmählich gelb, indem offenbar auch hier langsam Umwandlung in das wasserfreie Hydrazid eintrat.

Endlich wurde das wasserfreie Hydrazid direkt erhalten beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des roten Kaliumsalzes, das nach S. 329 bei längerem Erhitzen von Kaliumnitrocyanessigester mit Hydrazinhydrat sich bildet; der so entstehende Niederschlag lieferte nach dem Trocknen im Vakuum bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1595 g gaben 0,1477 g CO<sub>2</sub> und 0,0435 g H<sub>2</sub>O.

0,1376 g gaben 47,0 ccm N bei 16° und 749 mm.

Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (144):		Gefunden:
C	25,00	25,25 %
H	2,78	3,05 „
N	38,89	39,07 „

Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen zeigen beide Hydrazide das gleiche Verhalten; sie färben sich dabei allmählich dunkel, ohne indessen bis 285° zu schmelzen. Auf dem Spatel rasch erhitzt, verpufft die Substanz ziemlich lebhaft.

Verhalten gegen Natronlauge. 1,62 g wasserhaltiges Hydrazid (10 MM.) wurden in 20 ccm 3 n-Natronlauge (60 MM.) gelöst und die gelbrote Flüssigkeit mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbte sich dabei unter Ammoniakentwicklung dunkelrot; indessen schied sich nach dem Erkalten beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die Hauptmenge des angewandten Hydrazids in der wasserfreien Form unverändert wieder aus.

0,0863 g gaben 29,7 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (144):		Gefunden:
N	38,89	39,13 %

Verhalten gegen Salzsäure. Das wasserhaltige Hydrazid wurde mit konzentrierter Salzsäure angerieben und die Mischung über Kali im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand lieferte in wäßriger Lösung mit Silbernitrat kein Chlorsilber und besaß alle Eigenschaften der ursprünglichen Substanz. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure ging das Hydrazid in Lösung, schied sich aber auch nach längerem Kochen beim Erkalten unverändert wieder aus, ohne daß sich in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit beim Schütteln mit

Benzaldehyd Hydrazin nachweisen ließ. Erst bei anhaltendem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr wird Hydrazin abgespalten:

0,5 g Hydrazid wurden mit 6 ccm konzentrierter Salzsäure 6 Stunden lang im Rohr auf 120—130° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich mäßiger Druck. Aus der schwach gelben Lösung hatten sich lange, weiße Nadeln abgeschieden, die beim Verdünnen mit Wasser in Lösung gingen. Zur quantitativen Bestimmung des gebildeten Hydrazins wurde die Flüssigkeit mit Benzaldehyd geschüttelt.

Ber. für 1 Mol. Hydrazin:	Gefunden:
Benzaldazin      0,64 g	0,28 g, entsprechend 43,7 %.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Eine Probe des Rückstandes gab beim Übergießen mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak; der Rückstand enthielt somit Chlorammonium, das durch die gleichzeitige Verseifung der Cyangruppe entstanden war. Die Hauptmenge des Rückstandes wurde aus heißem Wasser umkristallisiert; die so erhaltenen gelben Prismen wurden durch die Analyse mit wasserfreiem Nitrocyanacethydrazid identifiziert.

0,0279 g gaben 9,5 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_8H_4O_3N_4$ (144):	Gefunden:
N                      38,89	38,93 %.

### Diammoniumsalz des Nitro-cyanacet-hydrazids, $CN.C(:NO.ON_2H_5).CO.NH.NH_2$ .

#### a) Weißes Diammoniumsalz.

Die Bildung dieses Salzes aus Nitrocyanessigester-Diammonium und Hydrazinhydrat sowie seine Eigenschaften sind bereits S. 326 näher beschrieben. Die gleiche Substanz entsteht auch durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das wasserhaltige Nitrocyanacethydrazid.

Das wasserhaltige Hydrazid wurde mit überschüssigem Hydrazinhydrat angerieben; die zunächst entstehende farblose Lösung erstarrte rasch zu einem weißen Krystallbrei. Zur völligen Abscheidung des Diammoniumsalzes wurde viel absoluter Alkohol hinzugefügt. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das rein weiße Salz enthielt kein Krystallwasser und war völlig identisch mit dem aus Nitrocyanessigester und Hydrazinhydrat erhaltenen Diammoniumsalz.

I. 0,0818 g gaben 34,7 ccm N bei 20° und 750 mm.

II. 0,0805 g gaben 34,4 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_3H_3O_3N_3$ (176):		I.	II.
N	47,73	47,67	47,72 %.

Beim Erhitzen auf 120° ging das Diammoniumsalz unter Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin langsam in wasserfreies Nitrocyanacethydrazid über. Die Substanz nahm vorübergehend eine rote Farbe an, die allmählich wieder verschwand; der Rückstand war hellbraun gefärbt.

0,1754 g verloren nach 8 tägigem ununterbrochenem Erhitzen auf 120° 0,0321 g  $N_2H_4$ .

Berechnet für $C_3H_4O_3N_4 + N_2H_4$ (176):		Gefunden:	
$N_2H_4$	18,18	18,30 %.	

I. 0,0605 g des Rückstandes gaben 21 ccm N bei 23° und 758 mm.

II. 0,0817 g des Rückstandes gaben 28,2 ccm N bei 21° und 758 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_3H_4O_3N_4$ (144):		I.	II.
N	38,89	38,82	38,97 %.

Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure lieferte die wäßrige Lösung des Diammoniumsalzes einen weißen Niederschlag des wasserhaltigen Nitrocyanacethydrazids, der nach dem Trocknen im Vakuum zur Bestimmung des Krystallwassers im Xylolbad auf 120° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt wurde:

0,2944 g verloren bei 120° 0,0321 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_3H_4O_3N_4 + H_2O$ (162):		Gefunden:	
$H_2O$	11,11	10,90 %.	

### b) Rotes Diammoniumsalz.

0,72 g fein gepulvertes, wasserfreies Hydrazid (5 MM.) färbten sich beim Übergießen mit 3 ccm Hydrazinhydrat sofort tief rot. Die Mischung wurde ganz gelinde bis zur Lösung erwärmt und die intensiv rote Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volumen absolutem Alkohol versetzt. Die so erhaltenen orangeroten, glänzenden Kryställchen wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,70 g.

0,0642 g gaben 26,6 ccm N bei 15° und 754 mm.

Berechnet für $C_3H_3O_3N_3$ (176):		Gefunden:	
N	47,73	47,88 %.	

Das rote Salz ist gleich dem weißen in Wasser spielend löslich und zeigt auch beim Erhitzen auf dem Spatel ein gleiches Verhalten, indem es sich hierbei zunächst gelb färbt und dann plötzlich verpufft. Im Schmelzröhrchen sintert die Substanz zwischen 185—195° und dehnt sich gegen 200° unter Aufschäumen stark aus. Bei anhaltendem Erhitzen auf 120° wurde auch hier wasserfreies Nitrocyanacethydrazid erhalten:

0,1536 g verloren bei 8 tägigem Erhitzen auf 120° 0,0286 g  $N_2H_4$ .

Berechnet für  $C_3H_4O_3N_4 + N_2H_4$  (176): Gefunden:

$N_2H_4$  18,18 18,62 %.

0,0506 g des Rückstandes gaben 17,6 ccm N bei 21° und 758 mm.

Berechnet für  $C_3H_4O_3N_4$  (144): Gefunden:

N 38,89 39,27 %.

Auch beim Ansäuern der roten wäßrigen Lösung des Diammoniumsalzes mit verdünnter Salzsäure schied sich das wasserfreie Hydrazid als gelber, krystallinischer Niederschlag ab; dieser gab, im Vakuum getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2688 g verloren bei 24 stündigem Erhitzen auf 120° nur 0,0015 g, entsprechend 0,58 %.

0,0780 g, vakuumtrocken, gaben 26,2 ccm N bei 15° und 748 mm.

Berechnet für  $C_3H_4O_3N_4$  (144): Gefunden:

N 38,89 38,50 %.

### Ammoniumsalz des Nitro-cyanacet-hydrazids, $CN.C(:NO.ONH_4).CO.NH.NH_2$ .

#### a) Weißes Ammoniumsalz.

Wasserhaltiges Nitrocyanacethydrazid wurde in wenig Wasser gelöst und wäßriges Ammoniak in geringem Überschuß hinzugefügt. Aus der rötlich gefärbten Lösung fiel das Ammonsalz in Nadeln aus, die nach dem Auswaschen mit Eiswasser fast farblos waren und zur Analyse im Vakuum getrocknet wurden.

0,0544 g gaben 20,8 ccm N bei 17° und 746 mm.

Berechnet für  $C_3H_7O_3N_6$  (161): Gefunden:

N 43,48 43,35 %.

#### b) Rotes Ammoniumsalz.

0,72 g wasserfreies Hydrazid (5 MM.) wurden, in 4 ccm Wasser suspendiert, so lange tropfenweise mit Ammoniak ver-

setzt, bis die Flüssigkeit deutlich danach roch, und durch ganz gelindes Erwärmen völlig in Lösung gebracht. Die gelbrote Flüssigkeit wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur auf ungefähr  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volumens eingedampft; hierbei schied sich das Ammonsalz in langen, glänzenden Nadeln von leuchtend orangegelber Farbe ab.

0,0993 g gaben 37,6 ccm N bei 13° und 745 mm.

Berechnet für $C_3H_7O_3N_5$ (161):	Gefunden:
N	43,48
	43,65 „

Beide Ammonsalze waren, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 275° noch nicht geschmolzen.

Benzal-nitro-cyanacet-hydrazid,  
 $CN.CH(NO_2).CO.NH.N:CH.C_6H_5$ .

1,62 g wasserhaltiges Hydrazid (10 MM.) wurden unter gelindem Erwärmen in möglichst wenig Wasser gelöst, von geringen Mengen ungelöster Substanz rasch abfiltriert, das Filtrat mit dem halben Volumen verdünnter Salzsäure vom spez. Gewicht 1,10 versetzt und mit 1,1 g Benzaldehyd (10 MM.) geschüttelt. Der so entstehende dichte, weiße, mikrokrystallinische Niederschlag wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet; zur Entfernung von Spuren anhaftenden Benzaldehyds und beigemengter Benzoesäure wurde die trockene Substanz mit Äther angerieben, wieder abgesaugt, gut mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,9 g, entsprechend 82%. Da sich die Benzalverbindung beim Umkrystallisieren zersetzt, wurde das Rohprodukt der Analyse unterworfen.

0,1005 g gaben 21,8 ccm N bei 22° und 745 mm.

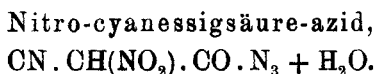
Berechnet für $C_{10}H_8O_3N_4$ (232):	Gefunden:
N	24,14
	23,94 %

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt beim Erhitzen auf dem Platinblech erst bei hoher Temperatur. Mit Wasser befeuchtet, zeigt die Verbindung stark saure Reaktion; von kalter Natronlauge wird sie spielend aufgenommen und aus der gelben alkalischen Lösung beim Ansäuern mit Mineralsäuren unverändert wieder abgeschieden. Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Wasser; schon bei

gelindem Erwärmen damit tritt starker Geruch nach Benzaldehyd auf, und bei kurzem Kochen wird die Verbindung ohne jeden Zusatz von Mineralsäuren quantitativ in Benzaldehyd und wasserfreies Nitrocyancethydrizid gespalten:

0,9209 g Benzalnitrocyancethydrizid wurden mit 40 ccm Wasser versetzt und Wasserdampf hindurchgeleitet; der übergelassene Benzaldehyd wurde in überschüssiger Hydrazinsulfatlösung aufgefangen und als Benzaldazin zur Wägung gebracht. Aus der rückständigen gelben Lösung hatte sich schon während der Destillation ein gelber, krystallinischer Körper abgeschieden, der sich beim Einengen auf ungefähr 10 ccm noch vermehrte; das so erhaltene wasserfreie Nitrocyancethydrizid wurde nach dem Erkalten abfiltriert, im Vakuum getrocknet und gleichfalls gewogen.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzaldazin	0,41 g	0,34 g
Wasserfreies Nitrocyancethydrizid	0,57 g	0,45 g.



Natriumsalz. 0,8 g fein zerriebenes, wasserhaltiges Nitrocyancethydrizid (5 MM.) wurden in eine Lösung von 0,35 g Natriumnitrit (5 MM.) in 10 ccm Wasser unter Eiskühlung und Schütteln allmählich eingetragen. Das Hydrazid ging dabei mit gelber Farbe in Lösung; beim Eindunsten im Vakuumexsiccator hinterblieb das Natriumsalz des Azids in langen, gelblichen Nadeln, die besonders am Rande des Gefäßes mit einer rötlich gefärbten Substanz vermischt waren und beim Erhitzen auf dem Spatel mit lautem Knall explodierten.

Die wäßrige Lösung des Salzes schied aus angesäuerter Jodkaliumlösung Spuren von Jod aus; das Produkt war also durch geringe Mengen von Natriumnitrit verunreinigt. Beim Erwärmen entwickelte die wäßrige Lösung lebhaft Gas. Zum Nachweis der Azidgruppe wurde eine Probe des Salzes in kaltem Wasser gelöst und nach Zusatz von Natronlauge erwärmt; die alkalische Lösung lieferte nach dem Erkalten und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure beim Kochen reichliche Mengen Stickstoffwasserstoffsäure.

Freies Nitrocyancethydrizid. Obiges Natriumsalz wurde in Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt, mit Äther



überschichtet und verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Beim Durchschütteln nahm der Äther das gebildete freie Azid mit gelbroter Farbe auf; die schwefelsaure Lösung wurde noch zweimal mit frischem Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das ätherische Filtrat im Vakuum-exsiccator völlig zur Trockne gebracht. Das zurückbleibende Öl erstarrte rasch zu einer kaum gefärbten krystallinischen Masse.

Einfacher wurde das Azid ohne Isolierung des Natriumsalzes folgendermaßen erhalten: 4,8 g wasserhaltiges Hydrazid (30 MM.) wurden in 20 ccm Wasser suspendiert und unter Eiskühlung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 2,1 g Natriumnitrit (30 MM.) versetzt. Die orangefarbene Flüssigkeit wurde mit Äther überschichtet, allmählich 16 ccm verdünnte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,22 (60 MM.  $H_2SO_4$ ) hinzugefügt und noch zweimal mit frischem Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden dann wie oben behandelt. Die Ausbeute betrug 3,2 g, entsprechend 62%.

Das reine Azid zeigt nur eine ganz schwach gelbe Farbe und verpufft auf dem Spatel unter lebhaftem Zischen, aber ohne Knall. Die Substanz ist hygroskopisch und zerfließt an feuchter Luft bald zu einem gelben Öl. In Wasser und in Alkohol ist das Azid schon in der Kälte leicht löslich ohne Zersetzung; bei gelindem Erwärmen dagegen erfolgt stürmische Gasentwicklung. Durch Natronlauge wird es in der Wärme rasch verseift. Wie folgende Analyse zeigt, enthält das Azid wahrscheinlich ein Molekül Krystallwasser:

0,0970 g gaben 33 ccm N bei 14° und 750 mm.

Berechnet für $C_3HO_3N_3 + H_2O$ (173):	Gefunden:
N	40,46
	39,30 %.

Anilinsalz. Das Azid (1 Mol.) wurde in gewöhnlichem Äther gelöst und die 2 Mol. entsprechende Menge Anilin langsam hinzugefügt. Schon auf Zusatz des ersten Tropfens Anilin begann sich die Flüssigkeit zu trüben unter Abscheidung eines schweren, bräunlichen Öles; dieses erstarrte, nachdem alles Anilin eingetragen, beim Reiben mit dem Glasstabe rasch zu schwach gelblichen, körnigen Krystallen. Die Sub-

stanz war schon in kaltem Wasser spielend löslich zu einer gelblichen Flüssigkeit, die konzentrierte Lösung schied auf Zusatz von Natronlauge sofort freies Anilin ab als farbloses, in viel Wasser lösliches Öl. Beim gelinden Erwärmen färbte sich die wäßrige Lösung dunkel unter Abscheidung eines schwarzbraunen, amorphen Produktes; zugleich trat starker Geruch nach Isonitril auf. Als Azid spaltete die Substanz andererseits beim Kochen mit Natronlauge Stickstoffnatrium ab. Das vakuumtrockene Salz scheint gleich dem Azid selbst 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten, das sich natürlich bei der leichten Zersetzlichkeit nicht direkt bestimmen ließ.

0,0846 g gaben 23,6 ccm N bei 16° und 744 mm.

Berechnet für $C_6H_8O_3N_6 + H_2O$ (266):	Gefunden:
N	31,58
	31,65 %.

Außer in Wasser ist das Salz auch in Alkohol leicht löslich; beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft es ziemlich lebhaft.

#### Nitro-cyanessigsäure-azid und Äthylalkohol.

Nitrocyanessigsäureazid wurde in absolutem Alkohol gelöst und längere Zeit bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbte sich dabei rötlich; beim Abdestillieren des Alkohols hinterblieb eine dunkelbraune, schmierige Masse, die nur Spuren einer festen Substanz enthielt. Versuche, durch Umkrystallisieren ein reineres Produkt zu gewinnen, blieben ohne Erfolg.

Das rohe Urethan wurde darum zur Spaltung direkt mit verdünnter Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Hierbei entwickelte sich Kohlensäure. Die salzsaure Lösung zeigte starken Geruch nach Blausäure; eine Probe derselben gab nach dem Übersättigen mit Natronlauge, Zusatz von Ferro- und Ferrisalz und nachfolgendem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure Berliner Blau. Die Hauptmenge hinterließ beim Eindampfen zur Trockene einen festen Rückstand; dieser lieferte mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak und bestand im wesentlichen aus Chlorammonium.

Zersetzung des Nitro-cyanessigsäure-azids beim  
Kochen mit Wasser.

(Bildung von Stickstoff, Kohlenoxyd, Blausäure, Kohlensäure  
und Ammoniak.)

Die wäßrige Lösung von Nitrocyanessigsäureazid zersetzt sich beim Kochen unter stürmischer Gasentwicklung. Außer Stickstoff und Kohlensäure entweichen dabei Ströme von Blausäure, daneben entstehen nicht unbeträchtliche Mengen Kohlenoxyd. Der Rückstand enthält Ammonsalz. Die Zersetzungsprodukte wurden quantitativ bestimmt.

Das Azid wurde in einem kleinen Rundkölbchen abgewogen, das dann durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen ward. In der einen Bohrung befand sich ein Tropftrichter, dessen Rohr durch ein schräg aufwärts gerichtetes seitliches Ansatzstück mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat nach Kreussler in Verbindung stand; durch die andere Bohrung führte das untere Ende eines kleinen Rückflußkühlers, der mit seinem oberen Ende an ein Schiffisches Azotometer angeschlossen war. Nachdem zunächst die im Apparat befindliche Luft durch Kohlensäure verdrängt war, wurde durch den Tropftrichter die zur Zersetzung erforderliche Menge Wasser (etwa 20 ccm) eingeblasen, sodann bis zum Aufhören der Gasentwicklung gekocht und schließlich das noch im Apparat zurückgebliebene Gas durch Kohlensäure völlig in das Azotometer übergetrieben.

- I. 0,0540 g gaben 10,7 ccm Gas bei 19° und 757 mm.
- II. 0,2513 g gaben 48 ccm Gas bei 20° und 757 mm.
- III. 0,3573 g gaben 70,4 ccm Gas bei 18° und 758 mm.

Berechnet für	Gefunden:		
Austritt von 1 Mol.:	I.	II.	III.
N     16,18	22,58	21,67	22,60 % .

Das bei Versuch III erhaltene Gas wurde zur Bestimmung des darin enthaltenen Kohlenoxyds in eine Absorptionspipette übergeführt und mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung geschüttelt; dabei wurden 11 ccm absorbiert.

Berechnet für	Gefunden:
Austritt von 1 Mol.:	III.
CO     16,18	3,53 %
N     16,18	19,07 „ .

Zur quantitativen Bestimmung der gebildeten Mengen Blausäure und Kohlensäure wurde die Zersetzung in dem gleichen Apparat wie oben vorgenommen; das seitliche Ansatzrohr des Tropftrichters war unter Zwischenschaltung einer mit Kalilauge beschickten Waschflasche und eines Natronkalkrohres mit einem mit Luft gefüllten Gasometer verbunden, der Rückflußkühler war durch einen absteigenden Schlangenkühler ersetzt; dieser stand einerseits, um Überspritzen zu vermeiden, durch Vermittelung eines Kugelrohrs mit dem Zersetzungskölbchen in Verbindung, andererseits derart mit einer Silbernitrat enthaltenden Saugflasche, daß das entweichende Gas durch die vorgelegte Flüssigkeit hindurchstreichen mußte. Um alle Blausäure sicher zurückzuhalten, war an das Ansatzrohr der Saugflasche noch eine Volhardsche Vorlage mit Silberlösung angeschlossen. Diese war zunächst mit einem mit Chlorcalcium gefüllten Trockenrohr und letzteres endlich zur Bestimmung der gebildeten Kohlensäure mit einem gewogenen Natronkalkrohr verbunden, das nach außen durch ein zweites Chlorcalciumrohr gegen das Eindringen von Luftfeuchtigkeit geschützt war. Während der Zersetzung wurde ein langsamer Luftstrom durch den Apparat hindurch geleitet; in der mit Silbernitrat beschickten Saugflasche entstand bald ein dicker, weißer Niederschlag von Cyansilber, in der anstoßenden Volhardschen Vorlage dagegen trat keine Trübung ein. Die Bildung von Kohlensäure machte sich durch deutliche Erwärmung des Natronkalkrohres in seinem vordersten Teil bemerkbar. Nach einer Viertelstunde war die Zersetzung beendet, und es wurde nunmehr, um alle Kohlensäure überzutreiben, noch einige Zeit lang ein etwas lebhafterer Luftstrom durch den Apparat geleitet. Das erhaltene Cyansilber wurde auf gewogenem Filter gesammelt und aus dem Filtrat das überschüssige Silber durch Fällung mit Salzsäure entfernt; das Filtrat vom Chlorsilber wurde stark eingeeengt, dasselbe gab beim Übersättigen mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak. Es geht somit bei der Destillation der wäßrigen Lösung des Azids außer Blausäure auch Ammoniak, bzw. Cyanammonium über. Die rückständige gelbrote Lösung wurde von Spuren einer ausgeschiedenen braunen Substanz durch Filtrieren befreit und zuerst auf dem Wasserbad, dann

im Exsiccator völlig eingedampft und die zurückbleibende braunrote, hygroskopische, schmierige Masse gewogen.

- I. 1,1757 g gaben 0,4644 g AgCN, 0,4520 g CO<sub>2</sub> und 0,3189 g Rückstand.  
 II. 0,5909 g gaben 0,2254 g AgCN, 0,2165 g CO<sub>2</sub> und 0,1570 g Rückstand.

Berechnet für:		Gefunden:	
		I.	II.
1 Mol. HCN	77,46	39,50	38,15 %
1 Mol. CO <sub>2</sub>	25,43	38,45	36,64 „
Rückstand in % der angewandten Substanz	100,00	27,12	26,57 „

Das erhaltene Cyansilber erwies sich als frei von Stickstoffsilber; es zersetzte sich beim Erhitzen ruhig ohne Explosion unter Bildung eines brennbaren Gases, das durch seine purpurne Flamme als Cyan erkannt wurde.

Obiger Rückstand war in Wasser leicht löslich mit neutraler Reaktion; er gab beim Übergießen mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak. Die dunkelrote alkalische Flüssigkeit färbte sich beim Ansäuern hellgelb. Zur Prüfung auf Ameisensäure und Blausäure wurde der Rückstand in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure destilliert; das schwach saure Destillat reagierte schon nach Zusatz eines Tropfens Natronlauge stark alkalisch und zeigte keinerlei reduzierende Eigenschaften, auch die Probe des Destillates auf Blausäure — Bildung von Berliner Blau — fiel negativ aus.