

Beziehungen ein unentwirrbares Durcheinander entsteht, das dazu führen könnte, an der Verwerthbarkeit der Einwirkung von Jod auf β -Naphthol für titrimetrische Zwecke überhaupt zu verzweifeln. Aus dem Vorstehenden ist aber ersichtlich, dass sich auch auf Reactionen, die unter verschiedenen Bedingungen quantitativ ganz verschieden verlaufen, sehr wohl unbedingt zuverlässige Titrimethoden gründen lassen, wenn man nur die Mühe nicht scheut, durch systematisches Vorgehen die Abhängigkeit der Resultate von allen Aenderungen der Verhältnisse, die eintreten können, festzulegen.

**359. Johannes Thiele und Arthur Lachman:
Ueber das Nitramid.**

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 9. Juli.)

Vor Kurzem theilten wir mit¹⁾, dass sich aus dem Urethan durch Salpeterschwefelsäure leicht Nitrourethan, $\text{NO}_2 \cdot \text{NHCOO C}_2\text{H}_5$, gewinnen lässt. Seitdem ist es uns gelungen, dasselbe in Nitramid, $\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$, überzuführen.

Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung von Nitrourethan oder einem seiner Salze mit stark überschüssiger, concentrirter, methylalkoholischer Kalilösung, so krystallisirt nach kurzem Stehen in Eis nitrocarbaminsaures Kalium, $\text{NO}_2 \cdot \text{NK} \cdot \text{COOK}$, in schönen Blättern aus. Wird dieses Salz in Wasser gelöst, so zerfällt es augenblicklich unter starker Erhitzung in Kaliumcarbonat und Stickoxydul.

Trägt man das Kalisalz dagegen in ein Gemisch von Eis und überschüssiger Schwefelsäure ein, so zerfällt die frei werdende Nitrocarbaminsäure in Nitramid und Kohlensäure. Der mit Ammoniumsulfat gesättigten Lösung wird das Nitramid durch sehr anhaltendes Ausäthern entzogen. Die Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten des Aethers im Luftstrome das Nitramid in schönen, wasserhellen Prismen. Durch Auflösen in Aether und Fällern mit Ligroin werden glänzende, weiche Blätter erhalten, die bei 72° unter Zersetzung schmelzen. Die geringsten Spuren Feuchtigkeit drücken den Schmelzpunkt sehr stark herab. Nitramid ist schon bei Zimmertemperatur etwas flüchtig, es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Wasser, Aceton, schwerer in Benzol, nicht in Ligroin. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Nitramid ist äusserst zersetzlich, schon durch Mischen mit CuO , PbCrO_4 , selbst mit Glaspulver, zerfällt es unter starker

¹⁾ Diese Berichte 27, 1519.

Erhitzung in Stickoxydul und Wasser. Da der Körper bei raschem Erhitzen über den Schmelzpunkt leicht verpufft, boten die Analysen einige Schwierigkeiten.

Analyse: Ber. für $\text{NH}_2 \cdot \text{NO}_2$.

Procente: N 45.16, H 3.23, C —

Gef. » » 44.97, » 3.47, » 0.43.

Durch vorsichtiges Erhitzen über den Schmelzpunkt und Auffangen des gebildeten Wassers wurden gefunden H 3.47, ber. 3.23 pCt.

Die Eigenschaften der meisten Alkylnitramine machten von vornherein wahrscheinlich, dass das Nitramid in alkalischer Lösung recht beständig sein würde. Hinsberg hat dieser Vermuthung gelegentlich seiner Untersuchung des Benzolsulfonnitramids Ausdruck gegeben¹⁾. Um so überraschender war es uns, dass Nitramid nicht bloss von ätzenden Alkalien, sondern auch von Carbonaten, Ammoniak, Borax, ja selbst von Natriumacetat, in der Kälte augenblicklich in Stickoxydul und Wasser gespalten wird.

Es scheint danach, als ob Salze des Nitramids, wenigstens in Lösung, nicht existenzfähig seien.

Man kann diese Zersetzung als Reaction auf Nitramid benutzen. Festes Nitramid verpufft mit Aetzlauge unter Feuererscheinung. Durch Zersetzung mit Aetzkali im Nitrometer wurden 68.1 pCt. N_2O erhalten, ber. 71.0 pCt. Die geringe Differenz dürfte durch die Löslichkeit des Stickoxyduls in der Sperrflüssigkeit bedingt sein.

Die ätherische Lösung des Nitramids lässt mit alkoholischem Ammoniak ein Salz fallen, das sich aber sofort unter Gasentwicklung zersetzt.

Concentrirte Schwefelsäure oder heisses Wasser zersetzen den Körper ebenfalls. Bei der Reduction entsteht ein stark reducirender Körper, wahrscheinlich Hydrazin.

Bereits 1890 hat Mathieu-Plessy angegeben²⁾, durch Erhitzen von Ammoniumnitrat mit Oxalsäure das Nitrat einer Base, $\text{NH}_2 \cdot \text{NO}_2$, erhalten zu haben. In der ganz kurzen Notiz ist weder ein Wort über die Eigenschaften des Körpers, noch irgend eine analytische Zahl, noch etwas Näheres über die Darstellung angegeben. Die oben angegebenen Eigenschaften des Nitramids lassen die Angaben von Hrn. Mathieu-Plessy äusserst zweifelhaft erscheinen, doch wollen wir seinen Versuch wiederholen.

Wir behalten uns das fernere Studium des Nitramids vor, auch hoffen wir, gestützt auf die Kenntniss seiner Eigenschaften, es auf anorganischem Wege darzustellen.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1195.

²⁾ Compt. rend. 1890, 111, 354.