

duunsten der ätherischen Lösung bleibenden Rückstand aus Essigäther um. Es bildet farblose, bei 117° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{23}N_3O_3$ .

Procente: N 11.14.

Gef. » » 11.73.

### 600. Wilhelm Traube: Ueber Isonitramine. II.

[Vorläufige Mittheilung aus dem ersten Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. November.)

Nach einer kürzlich erschienenen Mittheilung <sup>1)</sup> haben die HH. Mac Donald und Masson durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine Lösung von Natrium in Aethylalkohol ein Salz von der Formel  $H_2CN_4O_4Na_2$  erhalten.

Dasselbe erwies sich als identisch mit dem von mir beschriebenen Natriumsalze des Methylendiisonitramins, welches ich durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine mit Natriumäthylat oder alkoholischem Natron versetzte Lösung von Aceton in Alkohol erhalten habe <sup>2)</sup>.

Im weiteren Verfolg meiner Untersuchungen über die Fähigkeit verschiedener Körper, sich bei Gegenwart von Alkalien mit Stickoxyd zu verbinden, war es mir nicht entgangen, dass Stickoxyd bei längerem Durchleiten auch schon in einer Lösung von Natriumäthylat in Alkohol allein einen Niederschlag hervorbringt. Derselbe ist aber äusserst geringfügig im Vergleich zu der schnell eintretenden und sich stetig und stark vermehrenden Fällung, welche erfolgt, sobald man Aceton zu einer solchen Lösung zufügt.

Ich habe jenen Niederschlag, der nach Mac Donald und Masson das Natriumsalz des Methylendiisonitramins ist, bei den von mir gewählten Versuchsbedingungen nie in einer zur weiteren Untersuchung auch nur einigermaassen hinreichenden Menge erhalten können. Seine Bildung habe ich auf das Vorhandensein von Verunreinigungen im Alkohol zurückgeführt.

Da in der citirten Publication von Mac Donald und Masson die Darstellungsweise der Verbindung nicht genauer angegeben ist, so bleibt es zunächst unentschieden, ob die von ihnen erhaltenen Resultate durch anders gewählte Versuchsbedingungen erzielt oder durch Anwendung weniger reinen Alkohols beeinflusst worden sind.

<sup>1)</sup> Proceedings of the Chemical Soc., Sitzung vom 1. November 1894.

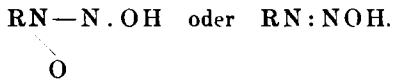
<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1507. Es entsteht aus dem Aceton unter Abspaltung von Essigsäure, und kann auch aus Acetophenon gewonnen werden in welchem Falle sich Benzoësäure aus dem Keton abspaltet.

Meine Untersuchungen über die Isonitramine sind zwar noch nicht abgeschlossen, im Hinblick auf die Mittheilung von Mac Donald und Masson theile ich jedoch die neuerdings erhaltenen Resultate schon jetzt kurz mit.

Zur Ermittlung der Constitution wurde das Methylendiisonitramin der Reduction unterworfen. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in der Kälte entsteht hauptsächlich Hydrazin und Ammoniak; reducirt man in kalter saurer Lösung, so wird neben Ammoniak Methylamin erhalten.

Es geht hieraus hervor, dass einerseits die beiden Stickstoffatome der Isonitramingruppe untereinander verbunden sind, andererseits ein Stickstoffatom auch am Kohlenstoff haftet.

Die Constitution der Isonitramingruppe dürfte deshalb wahrscheinlich einer der beiden nachstehenden Formeln entsprechen:



Es sind dies dieselben, welche von Bamberger für die  $\beta$ -Aether der Diazosäuren vorgeschlagen worden (sind<sup>1)</sup>). In der That zeigen dieselben auch in ihrem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit den Isonitraminen.

Die von Mac Donald und Masson für die Isonitramine angenommene Formel  $\text{R.N(OH)NO}$  eines Nitrosohydroxylaminderivates dürfte weniger wahrscheinlich sein, da, wie aus den Versuchen von Wohl<sup>2)</sup> und Bamberger<sup>3)</sup> hervorgeht, die Nitrosohydroxylamine ein ganz anderes Verhalten zeigen, wie alle bisher untersuchten Isonitramine.

Erwärmt man die Salze des Methylendiisonitramins mit Säuren, so geht zuerst Stickoxydul und salpetrige Säure fort. Beim Kochen entweicht dann Formaldehyd und etwas Blausäure. Dampft man zur Trockne ein, so enthält der Rückstand viel Hydroxylaminsalz. Zuerst entsteht aus dem Isonitramin bei der Spaltung mit Säuren wahrscheinlich Formoxim, welches bei weiterer Einwirkung der Säure in Formaldehyd und Hydroxylamin zerfällt. Auch die Blausäure kann leicht aus Formoxim entstehen.

Mit der Annahme der Bildung von Formoxim aus dem Methylendiisonitramin bei der Zerlegung mit Säuren stehen die Resultate im Einklang, welche ich bei der Spaltung eines anderen Diisonitramins, des Diisonitramin-Benzylcyanids, erhalten habe. Man kann diesen Körper leicht durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine alkoholische mit Natriumäthylat versetzte Lösung von Benzylcyanid darstellen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 362 u. 2609.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1435.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1553.

Erwärmt man die Salze dieser Verbindung mit Säuren, so scheidet sich sogleich Isonitrosobenzylcyanid ab, während salpetrige Säure und Stickoxydul entweichen.

Die Hauptreaction bei der Spaltung der Diisonitramine entspricht jedenfalls der Gleichung:



Unter den Salzen des Methylendiisonitramins ist besonders das charakteristische, in Wasser schwer lösliche und ziemlich beständige Anilinsalz hervorzuheben. Auch das Ammoniaksalz ist beständig und krystallisirt gut.

Eine Lösung der freien Säure erhält man durch Zersetzung des gut krystallisirenden Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung hält sich bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeit lang unverändert. Die freie Säure selbst konnte noch nicht isolirt werden.

Das nächsthöhere Homologe, das Aethylidendiisonitramin, entsteht bei der Einwirkung von Stickoxyd auf eine alkoholisch-alkalische Lösung von Diäthylketon. Löst man den entstandenen Niederschlag in Wasser, so enthält diese Lösung neben dem Isonitramin Propionsäure.

Von anderen Ketonen wurden in ihrem Verhalten gegen Stickoxyd und Alkali geprüft Dipropylketon und Desoxybenzoïn; auch aus ihnen wurden Isonitramine erhalten.

Gewonnen wurden ferner die Isonitramine der substituirten Acetessigester, welche erheblich beständiger sind, als das von mir schon beschriebene Isonitramin des Acetessigesters selbst<sup>1)</sup>.

Aus ihnen allen wurden durch Spaltung mit Säuren neue, wohl charakterisirte Verbindungen erhalten, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Es sei zum Schlusse noch erwähnt, dass auch aus Malonsäureäther, substituirten Malonsäureäthern, aus 1.3-Diketonen, Phenyllessigäther und Nitroparaffinen bereits Isonitramine dargestellt worden sind.

Ich beabsichtige, wie ich bereits in meiner ersten Mittheilung betont habe, die Klasse der Isonitramine nach allen Richtungen hin zu untersuchen und bitte deshalb die Herren Fachgenossen, insbesondere die HH. Mac Donald und Masson, mir für einige Zeit die alleinige Bearbeitung des von mir entdeckten Gebietes überlassen zu wollen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1507.