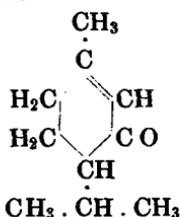
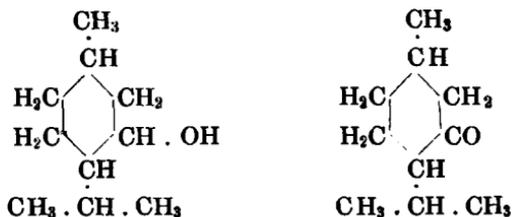


Dieses bei 217 — 219° siedende Keton kann nach seiner Entstehungsweise nur die Formel



haben. Es wird daher dem Menthol und Menthon



sehr nahe stehen und sich möglicherweise in diese und in Terpene verwandeln lassen. Die betreffenden Versuche sind im Gange, wie auch weitere Studien über die beiden tautomeren Hagemann'schen Ester.

### 118. Otto Degner und H. v. Pechmann:

#### Ueber das Verhalten des Diazomethans gegen Nitramine<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. März.)

Bei der Methylierung tautomerer Verbindungen, welche scheinbar nach verschiedenen Formeln reagiren, mittels Diazomethan entstehen nach den bisherigen Beobachtungen<sup>2)</sup> vorwiegend die Methyl-derivate derjenigen Formen, welche den stärksten Säurecharakter besitzen. Es treten daher in der Regel O-Aether auf, und die Bildung von C- oder N-Aethern tritt zurück, oder findet überhaupt nicht statt. Schlüsse auf die Constitution können daraus im Allgemeinen nicht gezogen werden, wie z. B. aus dem Verhalten des Acetessigesters hervorgeht, welcher nur O-Aether, d. i.  $\beta$ -Methoxycrotonester liefert.

Zu den Verbindungen, deren Constitution in neuerer Zeit wieder lebhafter discutirt wird, gehören die Nitramine, wobei es sich bekanntlich darum handelt, ob und wie weit neben den Formeln, welche

<sup>1)</sup> 5. Mittheilung über Diazomethan.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1624.

in ihrer Nomenclatur zum Ausdruck kommen, die tautomeren Hydroxylformeln berücksichtigt werden müssen. Nach den bisherigen Erfahrungen über die Nitramine war zu erwarten, dass sie nach obiger Regel mit Diazomethan O-Aether liefern. Dies ist indessen keineswegs immer der Fall, vielmehr zeigt die Nitramingruppe ein verschiedenes Verhalten je nach der Natur der Atomcomplexe, mit welchen sie verkettet ist. In einem Fall erhält man fast nur O-Aether, wie z. B. aus dem Phenylnitramin, in anderen Fällen überwiegen die N-Aether, wie bei Methylnitramin, Nitroharnstoff u. a. Die Bildung von N-Aethern bei der sonst herrschenden Tendenz zur Entstehung von O-Aethern drängt zu der Annahme, dass in den zuletzt genannten Substanzen Imidgruppen enthalten und sie daher als echte Nitrokörper aufzufassen sind.

#### Verhalten gegen Phenylnitramin.

Phenylnitramin und Diazomethan wirken in ätherischer Lösung unter lebhafter Stickstoffentwicklung auf einander ein. Der Aether hinterlässt ein gelbes Oel, welches heliotropartigen Geruch und alle Reactionen des O-Aethers des Phenylnitramins besitzt, welcher von Bamberger<sup>1)</sup> als  $\beta$ -Diazobenzolsäuremethyläther beschrieben ist. Bei der Reduction entstand Anilin neben Spuren von Methylanilin, woraus folgt, dass nur geringe Mengen des N-Aethers, d. i. Phenylmethylnitramin, entstanden waren<sup>2)</sup>.

#### Verhalten gegen Methylnitramin.

Reines Methylnitramin wirkt auf Diazomethan ebenso lebhaft wie Phenylnitramin ein, als Reactionsproduct entsteht die berechnete Menge Dimethylnitramin, das aus kochendem Ligroin umkristallisirt bei 57° schmilzt und alle Reactionen giebt. Die Bildung eines O-Aethers haben wir in diesem Fall nicht nachweisen können.

Während demnach bei der Einwirkung von Diazomethan auf Phenylnitramin die Hauptreaction zum O-Aether führt, liefert sein Analogon in der Methanreihe den N-Aether. Dieses Verhalten erinnert an ähnliche Verschiedenheiten, welche z. B. bei  $\beta$ -Ketonsäureestern beobachtet sind. Beide Erscheinungen werden wohl durch ähnliche Ursachen hervorgerufen. Es scheint, dass die Zunahme des negativen Charakters des Säureradicals in den genannten Estern und des mit der Nitramingruppe verbundenen Restes in den Nitraminen in gleicher Weise die Beständigkeit der Hydroxylform begünstigt. In

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 374.

<sup>2)</sup> Im Anschluss an diesen Versuch wurde auch ein »Nitrosamin«, d. h. das freie *p*-Nitroisodiazobenzol durch Diazomethan methylirt und dabei der bekannte, bei 83° schmelzende O-Methyläther erhalten.

Formeln ausgedrückt, würde dies für das Phenylnitramin zu einer Hydroxylformel, für das Methylnitramin zu der Nitroformel führen, denn es ist nicht einzusehen, warum ein Methylnitramin z. B. von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \cdot \text{OH}$  (Hantzsch) keinen O-Aether, sondern



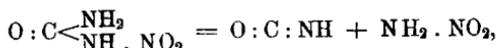
Dimethylnitramid liefert.

Im Anschluss an diese Versuche gewinnt das Verhalten des Nitramids und des Nitrourethans gegen Diazomethan an Interesse. Hr. John Heinke ist mit dieser Untersuchung beschäftigt und hat bis jetzt gefunden, dass Nitramid etwa gleiche Quantitäten N-Aether (Dimethylnitramid) und O-Aether, wahrscheinlich identisch mit dem kürzlich von Franchimont und Umgrove<sup>1)</sup> gewonnenen öligen Isomeren des Dimethylnitramids, liefert — eine Thatsache, welche für das freie Nitramid die Thiele'sche Formel mindestens ebenso wahrscheinlich als die Hantzsch'sche Hydroxylformel macht.

#### Verhalten gegen Nitroharnstoff.

Thiele und Lachmann<sup>2)</sup> geben an, dass die Alkylierung des Nitroharnstoffes durch Jodmethyl zu keinem Resultate führte. Von Diazomethan wird die Verbindung lebhaft angegriffen, die Untersuchung ist im Einverständniss mit Hrn. Prof. Thiele ausgeführt worden.

Da Harnstoff selbst nicht reagirt, so war wohl zu erwarten, dass durch den Eintritt eines Methyls in den Nitroharnstoff Methylnitroharnstoff oder ein O-Aether oder beide gleichzeitig entstehen. In der That gelang nach vieler Mühe der Nachweis kleiner Mengen von symmetrischem Methylnitroharnstoff. Die Hauptreaction war aber viel complicirter und in ganz unerwarteter Weise verlaufen. Das Nitroharnstoffmolekül wird nämlich gespalten in Isocyansäure und Nitramid:



welche natürlich in Form ihrer Methylderivate, als Methylcyanat und Methyl-, resp. Dimethyl-Nitramin und Spuren des mit dem letzteren isomeren O-Aethers auftreten.

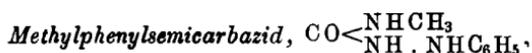
Beim Beginn der Untersuchung liessen wir äquimolekulare Mengen Nitroharnstoff und Diazomethan (aus je 5 ccm Nitrosomethylurethan) aufeinander einwirken. Die Reaction verläuft äusserst lebhaft, und unter merklicher Erwärmung und starker Stickstoffentwicklung tritt fast sofort Entfärbung ein. Nach dem Verdunsten des Aethers im

<sup>1)</sup> Recueil des trav. chim. 15, 211.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 288, 270.

Vacuum hinterblieb ein Rückstand, der zum Theil aus unverändertem Nitroharnstoff, einer geringen Menge eines neuen krystallisirenden Körpers und einigen Tropfen eines aromatisch riechenden Oeles bestand. Die Quantität des Reactionsproductes zeigte jedoch gegen die angewendete Nitroharnstoffmenge eine so bedeutende Abnahme, dass die Vermuthung nahelag, ein wesentlicher Theil der Reactionsproducte habe sich mit den Aetherdämpfen verflüchtigt. Daher wurde bei den nächsten Operationen der Aether bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt. Das ätherische Destillat besass nur einen äusserst scharfen, die Augen heftig zu Thränen reizenden Geruch, war ohne Wirkung auf Fehling'sche Lösung und gab die Nitraminreaction nicht. Da die Isolirung des flüchtigen Körpers nicht gelang, liessen wir auf seine ätherische Lösung Phenylhydrazin, Anilin und Ammoniak einwirken und erhielten substituirte Harnstoffe, woraus hervorgeht, dass die fragliche Verbindung Methylcyanat ist. Die Entstehung von Methylcyanat ist aber nur denkbar, wenn der Nitroharnstoff im Sinn obiger Gleichung zerfallen war, und es mussten sich daher im Rückstand Derivate des Nitramids vorfinden, was sich später auch bestätigte (s. u.).

Die Ausbeuten an allen diesen Körpern sind viel höher, wenn man — wie es später auch geschah — überschüssiges Diazomethan zur Anwendung bringt.



fiel in glänzenden Blättchen aus, als das ätherische Destillat mit Phenylhydrazin versetzt und mit Ligroïn gefällt wurde. Der aus heissem Chloroform umkrystallisirte Niederschlag erweicht bei 148° und schmilzt vollständig bei 154—155°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ .

Procente: C 58.2, H 6.6, N 25.5.

Gef. » » 58.4, » 6.8, » 25.7.

Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Ferrichlorid violet. Die wässrige Lösung giebt mit Fehling'scher Lösung eine blauschwarze Färbung, bei gelindem Erwärmen tritt vollständige Zersetzung unter Abscheidung von Kupferoxydul ein. Salpetrige Säure liefert ein Nitrosoderivat in gelblichen Krystallen. Concentrirte Salzsäure spaltet im geschlossenen Rohr bei 100° in Kohlensäure, Methylamin und Phenylhydrazin.

Der Körper ist demnach das Analogon des von E. Fischer<sup>1)</sup> aus Aethylcyanat und Phenylhydrazin erhaltenen Aethylphenyl-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 190, 109.

semicarbazids. Auch gegen Oxydationsmittel zeigt er ein ähnliches Verhalten.



entsteht daraus durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloroform. Das Filtrat hinterlässt eine röthliche Krystallmasse, die aus siedendem Ligroin in prächtigen, langen rothen Nadeln vom Schmelzpt.  $86^\circ$  krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ .

Procente: N 25.8.

Gef. » » 26.0.



Anilin lieferte mit der ätherischen Methylcyanat-Lösung auf Zusatz von Ligroin eine Fällung, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Farblose, glänzende Blättchen, Schmelzpunkt  $149-150^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 64.0, H 6.7, N 18.6.

Gef. » » 64.2, » 7.0, » 18.7.

Molekulargewichtsbestimmung, kryoskopisch in Eisessig.

Ber. 150.

Gef. 130.

In concentrirter Schwefelsäure wird der Körper durch gepulvertes Dichromat violet. Gegen Säuren und Alkalien ist er sehr beständig. Nach 8-stündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf  $150^\circ$  war er zum Theil noch unverändert geblieben, als Spaltproducte konnten aber Kohlensäure, Methylamin und Anilin nachgewiesen werden. Daraus folgt, dass in der That der noch nicht beschriebene symmetrische Methylphenylharnstoff vorliegt.

#### *Symm. Methyl-p-Bromphenylharnstoff.*

Ebenso wie die vorhergehende Verbindung dargestellt; krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $212^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{BrN}_2\text{O}$ .

Procente: Br 34.9.

Gef. » » 35.2.

#### *Methylharnstoff*

fällt aus der ätherischen Methylcyanatlösung beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in farblosen hygroskopischen Nadeln aus, welche durch Analyse, Schmelzpunkt ( $102^\circ$ ) und Verhalten identificirt wurden.

*Symm. Dimethylharnstoff.*

Isocyanate liefern mit Wasser nach Wurtz bekanntlich Kohlensäure und dialkylierte Harnstoffe. Ebenso verhält sich das ätherische Destillat des Reactionsproductes aus Nitroharnstoff und Diazomethan. Beim Stehen mit Wasser oder Alkalicarbonat wurde Dimethylharnstoff vom Schmp. 100° erhalten.

Nachdem durch vorstehende Reactionen das Auftreten von Isocyan säuremethyläther bei der Einwirkung von Diazomethan auf Nitroharnstoff mit Sicherheit nachgewiesen war, galt es, das andere Bruchstück des Nitroharnstoffmoleküls, nämlich Nitramid oder seine Methyl-derivate, nachzuweisen.

*Methyl- und Dimethylnitramin.*

Die gesammelten Destillationsrückstände vieler Operationen bildeten ein gelbliches, eigenthümlich riechendes Oel, aus welchem sich allmählich eine geringe Menge nadelförmiger Krystalle abgeschieden hatte. Dieselben besaßen einen höheren Schmelzpunkt, als Methyl- oder Dimethyl-Nitramin und wurden vorläufig gesammelt und zur späteren Untersuchung aufbewahrt.

Da das Oel nicht erstarrte, so wurde es schliesslich im Vacuum destillirt, wobei sich herausstellte, dass es kein einheitlicher Körper war. Das Destillat bestand aus einigen Oeltröpfchen, während sich im Kühlrohr eine ziemlich bedeutende Menge schöner farbloser Krystalle angesammelt hatte. Letztere schmolzen bei 38° und hatten alle charakteristischen Eigenschaften des Methylnitramins. Statt derselben erhält man natürlich Dimethylnitramin, wenn man mit überschüssigem Diazomethan arbeitet.

Das ölige Destillat stand nur in sehr geringer Menge zur Verfügung. Nach seinem qualitativen Verhalten bestand es aus dem von Franchimont und Umgrove kürzlich beschriebenen O-Aether des Methylnitramins; wie dieser wird es heftig von concentrirter Schwefelsäure angegriffen und färbt eine essigsäure  $\alpha$ -Naphtylaminlösung roth.



Es blieb jetzt noch der oben erwähnte aus dem Oel auskrystallisirte Körper zur Untersuchung übrig. In den meisten Solventien leicht löslich, konnte er durch Ligroin aus ätherischer Lösung gefällt und aus Benzol in schönen Nadeln vom Schmp. 105—106° erhalten werden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$ .

Procente: C 20.2, H 4.2, N 35.3.

Gef. » » 20.4, » 4.5, » 35.3.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Verbindung unter Gasentwicklung zersetzt, mit Ferrosulfat und Schwefelsäure giebt sie

die Nitraminreaction. Durch Kali wird sie beim Erwärmen gespalten, wobei Methylamin entsteht, auch giebt sie natürlich die Carbylaminreaction. Sie ist eine Säure.

Das Kaliumsalz fällt aus der alkoholischen Lösung in farblosen Nadeln, die bei 145° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_2H_4KN_3O_3$ .

Procente: K 24.8.

Gef. » » 24.5.

Mercurinitrat giebt in der wässrigen Lösung ein unlösliches Mercurisalz.

Die Verbindung ist demnach in jeder Beziehung das Analogon des von Thiele und Lachmann<sup>1)</sup> durch Nitriren von Aethylharnstoff erhaltenen symm. Aethylnitroharnstoffs. Es war daher zu erwarten, dass sie auch durch Nitriren von Methylharnstoff dargestellt werden kann. Gegen alle Erwartung entstand dabei aber der stellungsisomere



Die Darstellung geschah genau nach der von Thiele und Lachmann gegebenen Vorschrift. Beim Ausäthern des Reactionsproductes enthielten die ersten Extracte merkwürdiger Weise nicht unbedeutende Quantitäten reinen Methylnitramins vom Schmp. 38°. Erst beim dritten Ausäthern wurde eine höher schmelzende Substanz gewonnen, welche sich nur durch sehr häufiges Schütteln mit Aether der schwefelsauren Lösung vollständig entziehen lässt. Die scharf getrockneten Extracte hinterlassen beim Verdunsten des Aethers eine farblose Krystallmasse, welche in den meisten Solventien leicht löslich ist und aus heissem Benzol in farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 156—157° unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_2H_5N_3O_3$ .

Procente: C 20.2, H 4.2, N 35.3.

Gef. » » 20.4, » 4.4, » 35.7.

Die Verbindung ist nicht hygroscopisch und verflüchtigt sich auf dem heissen Wasserbad allmählich vollständig. Giebt die Carbylaminreaction. Sie ist eine Säure.

Das Kaliumsalz fällt aus der alkoholischen Lösung durch Aether in farblosen Nadelchen, die bei 160° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_2H_4KN_3O_3$ .

Procente: K 24.8.

Gef. » » 25.0.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 288, 285.

Silberoxyd oder Silbercarbonat liefern ein Silbersalz; auch ein Ammoniumsalz haben wir erhalten.

Somit kann kein Zweifel herrschen, dass durch Nitriren von Methylharnstoff ein anderer Methylnitroharnstoff entsteht als bei der Einwirkung von Diazomethan auf Nitroharnstoff. Dass der von Thiele und Lachmann dargestellte Aethylnitroharnstoff symmetrische Structur besitzt, haben dieselben u. a. aus seiner sauren Natur geschlossen. Sie haben damit das Richtige getroffen, obwohl jene Schlussfolgerung nicht berechtigt war, weil ja auch der unsymmetrische Methylnitroharnstoff eine Säure ist. Dass der von uns durch Nitriren erhaltene Methylnitroharnstoff wirklich unsymmetrisch gebaut ist, folgt aus seinem Verhalten gegen wässriges Ammoniak bei 100°, wobei Methylnitramin vom Schmp. 38° entsteht. Dann kann aber dem aus Diazomethan und Nitroharnstoff erhaltenen, niedriger schmelzenden Körper, für welchen nachgewiesen ist, dass die Methylgruppe an Stickstoff gebunden ist, nur die symmetrische Formel zukommen.

Es liegt somit der merkwürdige Fall vor, dass beim Nitriren von Methylharnstoff ein asymmetrisches, von Aethylharnstoff ein symmetrisches Nitroproduct entsteht — unter der Voraussetzung, dass die Ansicht von Thiele und Lachmann über die Constitution des letzteren Körpers zutreffend ist. Wir hielten es daher nicht für überflüssig, die Richtigkeit dieser Auffassung durch den Versuch festzustellen. Wir wählten zu diesem Zwecke die Reaction zwischen

#### Aethylnitroharnstoff und Diazomethan.

Unter der Voraussetzung, dass der Thiele-Lachmann'sche Aethylnitroharnstoff dabei wie der Nitroharnstoff gespalten wird, muss jener bei symmetrischer Constitution,  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NHC}_2\text{H}_5 \\ \text{NHNO}_2 \end{matrix}$ , Aethylcyanat und Nitramid, resp. Methyl- und Dimethyl-Nitramid, bei unsymmetrischem Bau,  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NC}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$ , dagegen Cyansäure, resp. Methylcyanat und Aethyl-, resp. Aethylmethyl-Nitramid liefern.

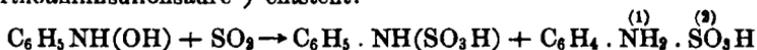
Eine ätherische Aethylnitroharnstofflösung entfärbt Diazomethan unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Der bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirte Aether enthielt kein Methylcyanat und gab beim Einleiten von Ammoniakgas auch keinen Methylharnstoff. Aus dem kochenden Wasserbad gingen aber schliesslich einige Tropfen einer stechend riechenden, die Augen zu Thränen reizenden Flüssigkeit über, die aus dem bei 60° siedenden Aethylcyanat bestanden. Aus ihrer ätherischen Lösung fällt Ammoniakgas einen krystallinischen, hygroskopischen Niederschlag, welcher bei 92° schmilzt und sicher mit Aethylharnstoff identificirt wurde.

Damit ist die Richtigkeit der Thiele-Lachmann'schen Auffassung bewiesen, sowie ferner die unerwartete Thatsache, dass Methyl- und Aethyl-Nitroharnstoff beim Nitriren unter den nämlichen Bedingungen stellungsisomere Nitroproducte liefern, und zwar der Methylharnstoff das unsymmetrische, der Aethylharnstoff dagegen das symmetrische Derivat. Es ist uns augenblicklich kein anderer Fall gegenwärtig, in welchem die Methyl- und die Aethyl-Gruppe einen verschiedenen orientirenden Einfluss auf den Eintritt der Nitrogruppe ausüben. Jedenfalls erinnert die Erscheinung an die zahlreichen anderen Beobachtungen, welche über den Einfluss unmittelbar nicht betheiligter Gruppen auf den Reactionsverlauf gemacht worden sind.

### 119. Eug. Bamberger und E. Hindermann: Umlagerung der Phenylsulfaminsäure.

(Eingegangen am 22. März.)

Nachdem wir festgestellt hatten (worüber später nähere Angaben folgen werden), dass bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phenylhydroxylamin ein Gemenge von Phenylsulfaminsäure und Orthoanilinsulfonsäure<sup>1)</sup> entsteht:



versuchten wir erstere in letztere umzulagern. Eine Umlagerung wurde auch thatsächlich erzielt, das Product derselben erwies sich aber als Sulfanilsäure. Ob das aus Phenylhydroxylamin und Schwefeldioxyd erzeugte orthosulfirte Anilin aus der Phenylsulfaminsäure entsteht, oder ob seine Bildung unabhängig von dieser erfolgt, muss durch weitere Versuche festgestellt werden.

<sup>1)</sup> Wir hielten die so erhaltene Säure anfangs für die Parasäure (Vierteljahrsschrift der Naturforsch. Gesellsch. in Zürich 1896, S. 176). Nachdem aber Hr. Prof. E. v. Meyer auf der Naturforscher-Versammlung zu Frankfurt mitgetheilt hatte, dass er und Hr. Bretschneider bei der nämlichen Reaction (die ohne Kenntniss unserer schon früher ausgeführten Versuche studirt worden war), Orthoanilinsulfosäure erhalten haben, prüften wir unser Präparat nochmals und erkannten es ebenfalls als Orthoverbindung. Die beiden Isomeren sind sich nämlich (das gilt auch für ihre Diazoderivate) so ähnlich, dass sie leicht verwechselt werden können; die sichere Identificirung gelang uns erst, als wir die Säure mittels der Diazoverbindung folgeweise in Chlorbenzolsulfonsäure und dann in deren Chlorid und Amid verwandelten. Der Schmelzpunkt des letzteren lag bei 188°, wie es von Bahlmann (Ann. d. Chem. 186, 325) für Orthochlorsulfonsäureamid angegeben wird.