

255. Heinrich Wieland: Bromcyan und Hydroxylamin.

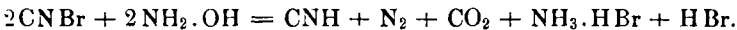
(II. Abhandlung.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. März 1905.)

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde von mir über Versuche berichtet, die zur Darstellung des β -Cyan-hydroxylamins, NC.NH.OH , führen sollten. Der complicirte Verlauf der Reaction, wie er sich bei vorläufiger Betrachtung am Hydroxylamin darstellte, veranlasste mich, zum Vorstudium die Einwirkung von Bromcyan auf Phenylhydroxylamin zu bearbeiten, mit dem Erfolg, dass je nach den Bedingungen das Diphenyl-dioxy-guanidin, $\text{C}(:\text{NH})[\text{N}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_5]_2$, durch Wechselwirkung zwischen 1 Mol. Bromcyan und 2 Mol. Phenylhydroxylamin, oder aber aus je 1 Mol. der Componenten das Phenylcyanhydroxylamin, $\text{HO.N}(\text{CN}).\text{C}_6\text{H}_5$, entstand. Die Uebertragung der gewonnenen Resultate auf das Hydroxylamin selbst, von dessen Umsetzungsproducten im Stadium jener Publication nur eine eigenthümliche, grün gefärbte Säure von unaufgeklärter Constitution vorlag, hat für die Reaktionsmöglichkeit der ersten Art, die zwischen 1 Mol. Bromcyan und 2 Mol. Hydroxylamin, in ihrer weiteren Verfolgung unerwartete Ergebnisse gebracht.

Lässt man Bromcyan und freies Hydroxylamin²⁾, in Aether-Alkohol gelöst, unter Ausschluss von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken, so findet unter heftiger Gasentwicklung explosionsartige Reaction statt; das Bromcyan wird vom Hydroxylamin zu Blausäure und Bromwasserstoff reducirt, während letzteres selbst sich zu Stickstoff und Wasser oxydirt. Daneben findet Hydrolyse des Bromcyans statt: im entweichenden Gas befindet sich massenhaft Kohlendioxyd, während die Lösung bedeutende Mengen von Bromammonium und geringere von Hydroxylaminbromhydrat enthält. Der Verlauf dieser Umsetzung lässt sich, wiewohl nicht quantitativ festgestellt, im Princip wohl folgendermaassen ausdrücken:



Um die Reaction im Sinne eines doppelten Austausches, $\text{CNBr} + \text{H.NH.OH} = \text{CN.NH.OH} + \text{HBr}$, analog der Bildung von Cyanamid aus Bromcyan und Ammoniak, zu leiten, ist es nöthig, unter starker Kühlung bei -20° zu arbeiten; aber auch unter diesen Bedingungen verläuft die Umsetzung noch zum Theil in der angegebenen

¹⁾ Diese Berichte 37, 1536 [1904].

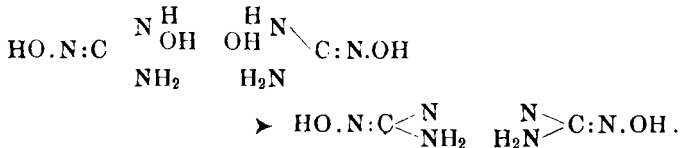
²⁾ Hydroxylamin-Chlor- und -Brom-Hydrat werden von Bromcyan auch bei längerem Stehen nicht angegriffen.

Weise. Als Hauptproduct erhält man jedoch, indem sich 1 Mol. Hydroxylaminbromhydrat an das zuerst entstandene Cyanhydroxylamin addirt, das Bromhydrat des Dioxy-guanidins:



Aus der Thatsache, dass sich diese Verbindung zu einem Nitrosokörper oxydiren lässt, dem aus später zu erörternden Gründen die Constitution HO.N:C(NO).NH_2 zukommt, geht hervor, dass sie nur einen oxydablen Hydroxylaminrest enthält, dass sie also als Oxim, $\text{HO.N:C(NH.OH).NH}_2$, zu formuliren ist. — Von den einfachen Hydroxylaminabkömmlingen sind nur das Oxyurethan¹⁾, $\text{HO.N:C(OH).OC}_2\text{H}_5$, und der Oxyharnstoff, HO.N:C(OH).NH_2 , bekannt, für die ebenfalls die isomere Oximform angenommen wird. Gleich ihnen giebt das Dioxyguanidin eine intensive Farbreaction mit Eisenchlorid. — Die schwierig zu reinigende Verbindung krystallisirt in farblosen Nadeln; sie reducirt sofort ammoniakalische Silberlösung, gegen Säuren ist sie beständig. Die Reduction zum Guanidin gelang bisher nicht: es konnten lediglich Methylamin und Ammoniak erhalten werden — ein Resultat, das bei der bekannten Schwierigkeit, mehrere Stickstoffgruppen am gleichen Kohlenstoffatom zu reduciren, nicht überraschen kann²⁾.

In hohem Grade auffallend ist das Verhalten des Dioxyguanidins gegen Alkalien. Die Lösung des Bromhydrats färbt sich auf Zusatz von Natronlauge sofort tief blutroth unter vollständiger Veränderung der ursprünglichen Substanz. Unter geeigneten Bedingungen gelang es nach zahllosen vergeblichen Versuchen, aus dieser alkalischen Lösung, die sich rasch weiter verändert, drei Verbindungen zu isoliren, welche die Natur dieser Umsetzung aufklärten, indem sie zeigten, dass unter spontaner Wasserabspaltung Vereinigung zweier Moleküle und Stickstoffsynthese stattfindet, und dass dabei ein Azokörper, das Azodicarbonamidoxim, entsteht:

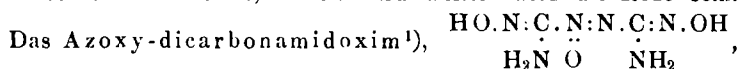


Dieses primäre Product zu isoliren, ist bei seiner grossen Zersetzlichkeit und Wasserlöslichkeit nicht möglich gewesen; schon in der Kälte entwickelt die neutrale Lösung Stickstoff. Hingegen konnten

¹⁾ A. Hantzsch, diese Berichte 27, 1254 [1894].

²⁾ Vergl. dazu V. Meyer, Ann. d. Chem. 175, 111: 180, 170: H. Wieland, Ann. d. Chem. 328, 212.

unter den Umsetzungsproducten des Dioxyguanidins mit Alkalien drei Substanzen isolirt werden, ein Azoxy-, ein Azo- und ein Hydrazo-Körper, die über die Natur der Reaction keinen Zweifel lassen. Eine weitere Stütze für den angenommenen Reactionsverlauf liegt in der Art der Spaltung, welche die primär entstandene Azoverbindung durch alkoholisches Kali erleidet; davon wird weiter unten die Rede sein.

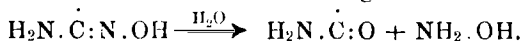


verdankt seine Entstehung der Mithülfe des Luftsauerstoffs bei der Condensation mit Alkali; seine Isolirung war bei seiner Schwerlöslichkeit in Wasser unter besonderen Umständen möglich.

Die Bildung eines Azoxykörpers aus einem Hydroxylaminderivat findet in der aromatischen Reihe eine Parallele in der Bildung des Azoxybenzols aus Phenylhydroxylamin, die hier überraschend leicht erfolgt²⁾.

Das zweite fassbare Product ist das saure Ammoniumsalz einer Säure $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_2$, die nach ihren Reactionen höchstwahrscheinlich die Gruppierung HO.N:C:N:N.C:N.OH enthält; ich gebe ihr aus Gründen, die im speciellen Theil besprochen werden, die Constitution eines cyclischen Azokörpers, $\text{HO.N:C} < \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{HN} \end{array} > \text{C:N.OH}$, ohne vorerst für diese Annahme einen exacten Beweis erbringen zu können.

Endlich wird bei der geschilderten Reaction als drittes Derivat des condensirten Stickstoffs Hydrazodicarbonamid, $\text{H}_2\text{N.OC.NH.NH.CO.NH}_2$, erhalten. Die Entstehungsweise dieser Verbindung aufzuhellen, bereitete anfangs Schwierigkeiten; sie werden gehoben, wenn man sich der von Thiele³⁾ beobachteten starken Reductions-fähigkeit des hypothetischen Diimins, HN:NH , erinnert, das wahrscheinlich beim Zerfall des Azodicarbonamidoxims primär entsteht und das eine Azogruppe in gleicher Weise zur Hydrazogruppe reduciren wird, wie es ein zweites Molekül HN:NH zu Hydrazin reducirt. Der Ersatz der Oximgruppe durch Sauerstoff findet in einer Hydrolyse durch das Alkali seine Erklärung:



Möglicherweise ist das Hydrazodicarbonamid aber auch in Correspondenz mit dem Azoxykörper durch eine Art von Autoxydation aus dem Azodicarbonamidoxim entstanden.

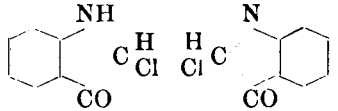
¹⁾ Von den Structurformeln für die Azoxyverbindungen scheint mir die hier angenommene, von Brühl zuerst aufgestellte, noch am ehesten die Eigenschaften dieser Klasse (starke Färbung) auszudrücken.

²⁾ Bamberger, diese Berichte **27**, 1550 [1894].

³⁾ Ann. d. Chem. **271**, 134.

Die Azosynthese aus dem Dioxyguanidin erfolgt so leicht, dass es nicht möglich war, die freie Base zu isoliren; ihre Lösung färbt sich nach ganz kurzer Zeit gelb und führt, wenn auch langsamer als unter der Mitwirkung des Alkalis, zu den beschriebenen Producten.

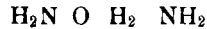
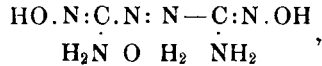
Der glatte Uebergang des Dioxyguanidins in den stark gefärbten Azokörper erinnert in gewissem Sinne an die Bildung des Indigos aus Isatinchlorid, die A. v. Baeyer¹⁾ in der Weise auffasst, dass ein gechlortes Indoxyl unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Vereinigung zweier Moleküle zu Indigo zusammentritt:



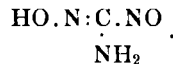
Hier wie dort werden einfache Moleküle (HCl, H₂O) aus gleichsam exponirter Stellung unter Aethylen- bzw. Azo-Synthese abgestossen.

Von den Azokörpern der Harnstoffreihe sind einige wichtige Vertreter durch die schon citirten, interessanten Arbeiten von J. Thiele bekannt geworden: Durch Oxydation des Amidoguanidins, H₂N.C(:NH).NH.NH₂, in saurer Lösung wurde unter Eliminirung je eines Stickstoffatoms aus 2 Mol. das Azoderivat des Guanidins H₂N(HN:)C.N:N.C(:NH).NH₂, erhalten, dass die Grundsubstanz zur Gewinnung anderer Azoverbindungen bildete. Die hier behandelten Azokörper zeigen in ihren Reactionen grosse Aehnlichkeit mit den Thiele'schen Verbindungen.

Die Spaltungstücke des Azodicarbonamidoxims, die neben den skizzirten Verbindungen durch wässriges Alkali entstehen, sind noch nicht abschliessend untersucht. Ein interessantes Resultat ergab sich dagegen bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dioxyguanidinbromhydrat. Es wird bei dieser Reaction auch sofort das tiefrothe Kaliumsalz des Azokörpers gebildet, das aber nach kurzer Zeit in ein wohlcharakterisirtes Abbauprodukt übergeht, entstanden durch hydrolytische Zerlegung der Azogruppe,



in das Kaliumsalz des Nitrosoformamidoxims,



Es ist dies eben die Verbindung, die mir schon zu Beginn der Untersuchung entgegen getreten war und die in der ersten Mittheilung kurz erwähnt ist.

¹⁾ Vortrag, gehalten bei der Einweihung des Hofmann-Hauses, diese Berichte 33, LXVIII [1900].

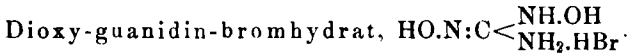
Die merkwürdige Bildung eines Nitrosokörpers durch Hydrolyse einer Azogruppe¹⁾ entspricht der Entstehung von Aldehyden in der Kohlenstoffreihe, wie sie unter Umständen bei stark negativ substituirten Aethylenen erfolgen kann:



Die freie Nitrososäure ist eine höchst unbeständige, smaragdgrüne Verbindung, die sich nach kurzer Zeit mit Heftigkeit in einen gelben amorphen Körper verwandelt; ihre Salze sind beständig, schwach explosiv und durch intensive Färbung ausgezeichnet; sie bilden wohl die am stärksten gefärbten Abkömmlinge des Methans.

Die Säure lässt sich auch, wie oben angeführt, durch directe Oxydation des Dioxycyanidins erhalten.

Bei der Verwandtschaft, welche die neue Klasse von Verbindungen zu den Nitrosäuren besitzt — $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$ $\text{ON} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$ —, empfiehlt es sich, zur bequemen und eindeutigen Benennung, sie als Nitrosolsäuren zu bezeichnen; die von mir entdeckte Verbindung wäre, als Derivat der einfachsten Verbindung dieser Art, der Methyl-nitrosolsäure, $\text{H} \cdot \overset{\text{NO}}{\text{C}} : \text{N} \cdot \text{OH}$, als Amido-methylnitrosolsäure zu benennen.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde anfangs das Hydroxylamin nach Lobry de Bruyn und Brühl destillirt, später, als grössere Mengen davon verarbeitet wurden, verzichtete ich auf diese immerhin umständliche Reinigung: Die methylalkoholische Lösung wurde bis zu dem Punkt im Vacuum eingedampft, wo das Hydroxylamin überzugehen begann, der Rückstand in absolutem Methylalkohol gelöst und so verwendet. —

In eine Lösung von 15 g Hydroxylamin in 100 ccm Methylalkohol und 15 ccm Aether, die in einem starkwandigen Erlenmeyer-Kolben durch ein nachhaltiges Kältegemisch stark gekühlt ist, lässt man bei Ausschluss von Feuchtigkeit unter gutem Schütteln die Lösung von 22 g Bromcyan in 60 ccm Methylalkohol²⁾ langsam in kleinen Tropfen fallen; jeder Tropfen fällt unter

¹⁾ Hantzsch giebt (diese Berichte 34, 2516 [1901]) an, dass beim Ansäuern einer sogen. Bisdiazoverbindung Grünfärbung aufträte; vielleicht handelt es sich dabei auch um Hydrolyse einer Azogruppe unter Bildung einer Nitrosoverbindung.

²⁾ Bromcyan löst sich in Methylalkohol unter starker Abkühlung. 25 g in 50 ccm verursachten einen Temperaturfall von 21° (von 18° auf — 3°).

geringer Gasentwicklung ein, die Lösung färbt sich nach und nach gelblich, und um die Mitte der Reaction scheidet sich am Boden eine unbeständige, undeutlich krystallisirte Verbindung ab, die vorerst nicht untersucht wurde. Man lässt nun noch so viel von der Bromcyanlösung zutropfen, bis etwa 80 pCt. davon verbraucht sind, was von Beginn an etwa 2 Stunden beansprucht, und lässt dann noch eine Stunde stehen. Während dieser Zeit geht die ausgeschiedene Substanz unter Gasentwicklung allmählich in Lösung; man prüft dann durch den Geruch, ob noch unverändertes Bromcyan in der Lösung ist, fügt, wenn sich alles umgesetzt hat, den Rest vollends tropfenweise zu und lässt dann noch 3 Stunden bei -10° stehen. Nach dieser Zeit soll der Geruch des Bromcyans noch schwach wahrzunehmen sein. Während des Zutropfens soll die Temperatur -15° nicht überstiegen werden. —

Die gelbe Lösung wird nun im Vacuum bei $30-35^{\circ}$ zur Trockne verdampft — in der gekühlten Vorlage wurden Blausäure, Bromwasserstoff und etwas Bromammonium gefunden und wie bekannt nachgewiesen — der ölige Rückstand unter schwachem Erwärmen in möglichst wenig absolutem Methylalkohol aufgelöst und mit der 3–4-fachen Menge trocknen Aethers versetzt. Man benutzt in dieser Operation die Löslichkeit des Bromhydrats in Alkohol-Aether zur Abscheidung der anorganischen Salze. Nach 6 stündigem Stehen filtrirt man die klar gewordene Lösung ab, dampft abermals im Vacuum zur Trockne und wiederholt den geschilderten Process, wodurch noch geringe Mengen Bromammonium abgeschieden werden. Nach abermaligem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt das Bromhydrat des Dioxyguanidins als hellgelbes, zähes Oel zurück, das im Exsiccator über Schwefelsäure und Stangenkali bald erstarrt. Dieses Rohproduct ist für die weiteren Umsetzungen genügend rein. Die Ausbeute beträgt etwa das Doppelte vom angewandten Hydroxylamin = 75 pCt. der Theorie; der Verlust entsteht durch die nebenher laufende, zu Anfang beschriebene Reaction. Versuche im Kohlen säure-Aether-Gemisch gaben kein günstigeres Resultat; die Componenten traten bei so niedriger Temperatur garnicht in Wechselwirkung, und im Kältegemisch setzte dann die Reaction mit einem Male so heftig ein, dass der grösste Theil des Materials aus dem Kolben geschleudert wurde.

Zur Analyse wurde das Salz nach 4-tägigem Stehen im Vacuum auf Thon gestrichen und die von öligen Verunreinigungen befreite Substanz nach einigen Tagen aus Alkohol-Aether oder Aceton Aether¹⁾ unkrystallisirt. Diese letzte Reinigung ist mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft und liefert nur geringe Mengen der analysereinen Verbindung. Die beschriebenen Proceduren sind bei der Zerfliesslichkeit des Bromhydrats möglichst rasch auszuführen.

Das Dioxy-guanidin-bromhydrat bildet in reinem Zustande farblose, flache Nadeln, die sich bei ca. 95° unter Gelbfärbung zersetzen, bei 120° wird die Zersetzung stürmisch. Die zweite Analyse ist von rohem Material, wie es vom Thon erhalten wird, ausgeführt.

¹⁾ Erwärmung des Dioxyguanidinsalzes mit Aceton ist zu vermeiden: man erhält sonst unter Abspaltung von Hydroxylamin Acetoxim, nachgewiesen durch Eigenschaften, Schmelzpunkt und Mischprobe (62°).

0.134 g Sbst.: 0.1451 g AgBr; 0.1061 g Sbst.: 23.4 ccm N (14°, 729 mm).
 -- 0.1319 g Sbst.: 0.1400 g AgBr; 0.1568 g Sbst.: 37.3 ccm N (23°, 720 mm).

$C_2H_6O_2N_3Br$. Ber. Br 46.51, N 24.42,
 Gef. » 46.10, 45.19, » 24.91, 25.36.

Spielend löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, unlöslich in Benzol, Aether, Chloroform. Das Dioxyguanidin ist gegen Säuren sehr beständig; einstündiges Kochen mit 25-procentiger Schwefelsäure führt keine merkliche Veränderung herbei. Platinchlorid wird nach kurzem Stehen reducirt, ammoniakalische Silberlösung sofort; mit Fehling'scher Lösung entsteht alsbald das braunrothe lösliche Kupfersalz des Azokörpers. Die intensive Rothfärbung mit Alkali erlaubt, die geringsten Mengen der Base nachzuweisen. Mit Eisenchlorid anfangs Schwarzblaufärbung, die wohl in Folge von Oxydation in Grün übergeht.

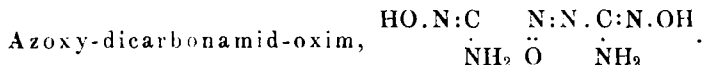
Erhitzt man grössere Mengen des Bromhydrats im Reagenrohr, so erfolgt bei ca. 105° Explosion unter Ausstossung eines weissen Rauchs; daneben entstehen Wasser und Blausäure; ein Sublimat, sowie der Rückstand bestehen aus Bromammonium. Die Reduction, die nur oberflächlich untersucht ist, gab bei Anwendung von Aluminiumamalgam Methylamin, nachgewiesen durch die Isonitritreaction, mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde Ammoniak als Zinndoppelsalz isolirt und auf dem gewöhnlichen Wege in Platinsalmiak übergeführt¹⁾.

Ber. Pt 44.28. Gef. Pt 43.76.

Dioxy-guanidin und Alkali.

Giebt man zu der wässrigen Lösung des Bromhydrats Natroulauge, so wird sie sofort blutroth gefärbt, nach kurzem Stehen geht die Farbe unter schwacher Gasentwicklung in Orange über. Beim Versuch, aus dieser Lösung etwas zu isoliren, erhält man ein öliges Gemisch verschiedener Substanzen, mit deren mühevoller Trennung ich noch beschäftigt bin. Um die oben angeführten Verbindungen zu isoliren, verfährt man, wie folgt:

¹⁾ Ueber die physiologische Wirkung des Dioxyguanidins theilt mir Hr. Privatdocent Dr. Faust-Strassburg, dem ich auch hier bestens danken möchte, mit, dass Warmblüter anscheinend sehr schwach darauf reagieren. Dieses Resultat ist bemerkenswerth, weil das Hydroxylamin selbst, sowie die meisten seiner Derivate (z. B. auch die Oxime) starke Gifte sind; dies gilt bekanntlich in schwächerem Grade auch vom Guanidin. Infusorien werden nach eigenen Versuchen schon in verdünnten Lösungen des Dioxyguanidinsalzes ziemlich rasch getödet. Spaltpilze sind merklich immun (Typhus, Diphtherie); dagegen werden Cholera bacillen getödet.



8 g Bromhydrat, in 25 ccm Wasser gelöst, werden unter starker Kühlung tropfenweise unter stetem Schütteln mit 5.8 g Kali, in 15 ccm Wasser gelöst, versetzt; die Farbe geht über Gelb und Braun in Roth über. Dann lässt man 3 Minuten stehen und giebt in gleicher Weise 5.4 g gut gekühlter Salpetersäure (D 1.4), mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, langsam zu. Nachdem die Hauptmenge der Salpetersäure zugetropft ist, wird die Farbe der Lösung lichter, orange, man prüft nun mit Curcumapapier die Reaction und lässt von dem mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Rest der Säure vorsichtig noch soviel zufließen, bis nur mehr schwach alkalische Reaction wahrzunehmen ist; ein Ueberschuss von Säure ist auf jeden Fall zu vermeiden.

Ist die Masse festgefroren, so ist durch kräftiges Schütteln dafür zu sorgen, dass die Säure nicht local zu concentrirt zur Einwirkung kommt. Bei richtigem Arbeiten scheidet sich schon beim letzten Zusatz von Säure das Azoxydicarbonamidoxim als orangegelbes, fein krystallinisches Pulver ab. Man hält noch 10 Minuten im Kältegemisch, lässt dann den gefrorenen Kolbeninhalt bei gewöhnlicher Temperatur aufthauen, saugt sofort ab, wäscht zweimal mit Eiswasser und trocknet auf Thon im Vacuum. Das so erhaltene Präparat (ca. 0.8 g = 20 pCt. der Theorie) enthält stets noch geringe Mengen Salpeter beigemischt, die auch bei wiederholtem Digeriren mit Wasser nicht völlig zu entfernen sind. Zur Darstellung von vollkommen reiner Substanz wird daher die fein gepulverte Verbindung aus der 10–15-fachen Menge heissen Wassers von 60° umkrystallisirt; sie wird dabei unter heftiger Gasentwicklung theilweise zersetzt, jedoch erhält man beim Einfiltriren in ein stark gekühltes Gefäss nahezu die Hälfte an reinem Material zurück als feinkrystallinisches, rothorange-farbenes Pulver, das bei 99° ohne Rückstand verpufft.

Die Analyse dieser, wie aller im Folgenden beschriebenen Verbindungen muss bei ihrer grossen Zersetzlichkeit mit grösster Vorsicht ausgeführt werden.

0.1220 g Sbst.: 0.0673 g CO₂, 0.048 g H₂O. — 0.0973 g Sbst.: 43.5 ccm N (19°, 723 mm). — 0.0652 g Sbst.: 29.2 ccm N (8.5°, 709 mm). — 0.1026 g Sbst.: 0.0565 g CO₂, 0.343 g H₂O.

C₂H₅O₃N₆. Ber. C 14.81, H 3.70, N 51.85.

Gef. » 15.04, 15.02, » 4.37, 3.71, » 50.90, 50.25.

Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, merklich in Wasser; die warm gesättigte wässrige Lösung hat die Farbe einer Bichromatlösung. Schon nach kurzem Stehen steigen aus der wässrigen Lö-

sung Gasblasen auf, beim Erwärmen wird die Gasentwicklung stürmisch; unter den Zersetzungsproducten wurden Blausäure und Kohlensäure nachgewiesen. Mit Eisenchlorid giebt der Azoxykörper dunkelbraunviolette Färbung: die Thiele'sche Azoreaction¹⁾ giebt er, seiner Constitution entsprechend nicht (vergl. dazu unten). Gegen Säuren ist er äusserst empfindlich, als (schwache) Base löst er sich anfangs darin mit gelber Farbe, alsbald aber tritt Zersetzung ein. Als gefärbte Base besitzt er Farbstoffnatur; er zieht mit gelbbrauner Farbe auf Wolle auf.

Salze. Von den Salzen des Azoxydicarbonamidoxims ist das Silbersalz charakteristisch. Es scheidet sich mit gerade ammoniakalischer Silberlösung in tiefdunkelbraunrothen Flocken ab; um es rein zu erhalten, fällt man die Säure unter Kühlung nicht vollständig aus und saugt den Niederschlag rasch ab, da sich bald nach der Fällung Gasentwicklung bemerkbar macht.

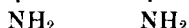
0.1175 g Sbst.: 0.089 g AgCl.

$C_2H_4O_3N_8Ag_2$. Ber. Ag 57.43. Gef. Ag 57.00.

Das Silbersalz löst sich in mässig concentrirtem Ammoniak mit orangegelber Farbe, beim Uebergiessen mit Salpetersäure verpufft es unter blendender Lichterscheinung; auf dem Platinblech erhitzt, detonirt es.

In Alkalien löst sich die Azoxyverbindung mit tiefrother Farbe, die nach einigem Stehen in Orange umschlägt, ohne dass sich dabei Gas entwickelt. In der Lösung befindet sich Cyanat, kenntlich am heftigen Geruch der Cyansäure, nachgewiesen durch Spaltung in Kohlensäure und Ammoniak. Beim Ansäuern entweicht Kohlendioxyd, daneben wird aus Jodkaliunlösung massenhaft Jod frei; dabei ist wohl aus der Azoxygruppe durch Hydrolyse salpetrige Säure entstanden. Mit Bleiacetat giebt die wässrige Lösung des Azoxydicarbonamidoxims ein rothes Bleisalz, mit Mercurinitrat einen dunkelrosafarbenen Niederschlag.

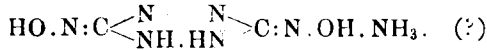
Reduction. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit Schwefel ab; nach einer Stunde erwärmt man unter weiterem Einleiten auf 40° und erhält nach dem Einengen auf dem Wasserbade und zuletzt im Vacuum aus der stark concentrirten Lösung die Hydrazoverbindung in feinen farblosen, verfilzten Nadeln vom Aussehen des Coffeïns. Sie schmilzt bei 150° unter Zersetzung. Bei der grossen Wasserlöslichkeit und ihrer Unlöslichkeit in organischen Solventien ist mir die Gewinnung von reinem Analysenmaterial noch nicht möglich gewesen. Die Constitution $HO.N:C.NH.NH.C:N.OH$ konnte darum nicht mit völliger



Sicherheit festgelegt werden; jedoch sprechen die Reactionen sehr deutlich für die gegebene Structur. Mit Silbernitrat entsteht ein voluminöses, gelblich-weisses Silbersalz. Ammoniakalische Silberlösung

wird nach ganz kurzer Zeit reducirt (analog wie beim Hydrazodicarbonamid¹⁾), beim schwachen Erwärmen mit einigen Tropfen Salpetersäure färbt sich die wässrige Lösung vorübergehend orange (Oxydation zum Azokörper); mit Eisenchlorid entsteht tiefe Braunrothfärbung (infolge der Gruppe $H_2N.C:N.OH$).

Di-isonitroso-tetrahydrotetrazin-ammonium.



Das Filtrat von dem eben behandelten Azoxykörper lässt beim Stehen massenhaft Stickstoff entweichen; dabei findet eine Zersetzung des in der Lösung vorhandenen Azodicarbonamidoxims statt, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Man setzt einige Tropfen Chlorammonium und Ammoniak zu und lässt in flacher Schale an der Luft verdunsten. Nach einigen Tagen setzen sich am Boden rothe kugelförmige Krystalle ab, die bisweilen zu himbeerförmigen Gebilden verwachsen. Wenn sich eine genügende Menge der neuen Substanz angesammelt hat, filtrirt man ab, wäscht einige Male mit Wasser, trennt so gut als möglich vom gleichzeitig ausgeschiedenen farblosen Körper (Hydrazodicarbonamid) und trägt zur Reinigung die feingepulverte Substanz in die 10-fache Menge nahezu siedenden Wassers ein. Um die sofort beginnende Zersetzung hintanzuhalten, filtrirt man ohne Rücksicht auf ungelöste Substanz ab und erhält beim Erkalten das Ammoniumsalz in schönen gefiederten carminrothen Krystallen. Explodirt im Schmelzrohr bei 158° mit lautem Knall. Die Ausbeute beträgt etwa 3 pCt. vom angewandten bromwasserstoffsäuren Dioxgyuanidin.

0.1042 g Sbst.: 0.0562 g CO_2 , 0.0438 g H_2O . — 0.0963 g Sbst.: 54.0 ccm N (14° , 708 mm). — 0.1098 g Sbst.: 61.2 ccm N (19° , 724 mm). — 0.0981 g Sbst.: 53.8 ccm N (14° , 711 mm).

$C_2H_7O_2N_7$. Ber. C 14.91, H 4.35, N 60.87.

Gef. » 14.70, » 4.67, » 61.39, 60.98, 60.30.

Beim Ansäuern mit Essigsäure oder Mineralsäuren entsteht die bernsteingelbe Lösung der freien Säure, die wegen Substanzmangel nicht isolirt werden konnte; Kohlensäure vermag das Salz nicht zu zerlegen. Die Verbindung giebt sehr scharf die Thiele'sche Azoreaction, die sich in ihrer Farbenerscheinung mit der Liebermannschen deckt. Da die hier besprochene Azoverbindung schon bei mässigem Erwärmen mit Säuren salpetrige Säure entwickelt, jeden-

¹⁾ J. Thiele, Ann. d. Chem. 270, 45.

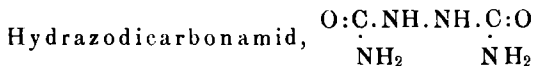
falls nach vorhergegangener hydrolytischer Zerlegung der Azogruppe

O H_2
 $\cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot$ (vergl. dazu die Bildung der Nitrosolsäure) so halte ich

es für wohl möglich, dass auch bei der Azoreaction die Farbbildung auf die Wirkung einer NO-Gruppe bezw. von salpetriger Säure zurückzuführen ist, dass also die beiden Reactionen ihrem Wesen nach identisch sind.

Mit Silbernitrat entsteht ein krystallinisches rostrothes Silbersalz, das bei 160° explodirt, mit Kupferacetat ein amorpher braungelber, mit Mercurinitrat ein rosenrother Niederschlag. Eisenchlorid bewirkt keine Farbänderung. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge entwickelt sich neben Ammoniak massenhaft Stickstoff. Bei mehrstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die auf 60° erwärmte wässrige Suspension des Ammoniumsalzes entsteht eine farblose, wasserlösliche, schwefelhaltige Verbindung, die aus Methylalkohol-Aether in langen, farblosen Spiessen krystallisirt; ihre nähere Untersuchung steht noch aus.

Der cyclische Azokörper entsteht auch, wenn man die Lösung des Dioxyguanidinsalzes mit Ammoniak versetzt, ohne dass dabei die intensive Rothfärbung, wie mit Aetzlauge, auftritt; ebenso wirkt Natriumbicarbonat.



Diese Verbindung scheidet sich in geringer Menge neben dem eben beschriebenen Ammoniumsalz aus der neutralen Lösung von der Zersetzung des Azodicarbonamidoxims in gelblichen Flocken aus. In reinerer Form und reichlicher entsteht sie neben Kaliumcyanat bei der Umsetzung des Dioxyguanidins mit alkoholischem Kali. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmolz der farblose Körper entsprechend den Angaben der Literatur¹⁾ bei 245° unter Zersetzung; er wurde nach der Vorschrift von Thiele zu Azodicarbonamid $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OC} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ oxydirt, das vollkommen die von seinem Entdecker angegebenen Eigenschaften besass. Die Analyse bestätigte die Identität der Hydrazoverbindung.

0.1281 g Sbst.: 0.0957 g CO_2 , 0.0567 g H_2O . — 0.121 g Sbst.: 52.3 ccm N (17° 720 mm).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 20.34, H 5.08, N 47.46.

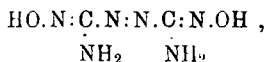
Gef. » 20.37, » 4.92, » 47.12.

¹⁾ J. Thiele, Ann. d. Chem. 270, 45

Amido-methylnitrosolsäure, $\text{ON}\cdot\text{C}\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$
 NH_2

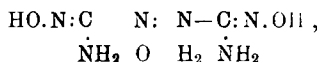
Das Kaliumsalz dieser Säure lässt sich direct aus der methylalcoholischen Lösung von der Reaction zwischen Bromcyan und Hydroxylamin mit alcoholischem Kali erhalten nach dem nämlichen Verfahren, wie es im Weiteren beschrieben wird. Die Ausbeute lässt sich indessen verdoppeln, wenn man vom isolirten Dioxycuanidinbromhydrat ausgeht.

10 g des Salzes, in 30 ccm Methylalkohol gelöst, werden im Kältegemisch tropfenweise mit 12.5 ccm 24-procentigem methylalcoholischem Kali versetzt; hierauf wird durch 10 ccm absoluten Aether das gelöste Bromkalium¹⁾ ausgefällt, die rothgefärbte Flüssigkeit in eine eisgekühlte Flasche abgesaugt, das filtrirte Salz einmal mit kaltem Methylalkohol-Aether (1:3) gewaschen und hierauf zu dem Filtrat wiederum unter guter Kühlung weitere 12 ccm alcoholisches Kali tropfenweise zugefügt, wobei sich das ziegelrothe Kaliumsalz des Azodicarbonamidoxims,



in amorphen Flocken abscheidet.

Nach kurzem Stehen in Eis beginnt die Krystallisation des in fein krystallinischem Zustand grünen Nitrosolsäuresalzes, die nach 3 Stunden beendet ist; nach dieser Zeit ist jede Spur des zuerst entstandenen Azosalzes verschwunden und der Ton der Lösung orangeroth geworden. In Folge einer secundären Reaction tritt bei der Spaltung des Azokörpers Ammoniak auf, vielleicht von einer Zersetzung des neben der Nitrosolsäure entstehenden, nicht isolirten Harnstoffoxims,



herrührend. Man saugt das grüne Kaliumsalz (2--2.5 g = ca. 60 pCt. der Theorie) ab, wäscht mit Methylalkohol, trocknet auf Thon und krystallisirt zur Befreiung von etwas beigemengtem Bromkalium und Hydrazodicarbonamid aus 80-procentigem Aethylalkohol um. Vortheilhaft kocht man mit wenig Alkohol aus und krystallisirt dann erst den Rückstand zur Gewinnung völlig reinen Materials aus neuem Lösungsmittel um.

Das Salz krystallisirt beim Erkalten in prachtvollen, stahlblauen, stark glänzenden Nadeln aus. Zersetzungspunkt 213°.

0.1124 g Sbst.: 0.0408 g CO₂, 0.0176 g H₂O. — 0.1207 g Sbst.: 36 ccm N (12.5°, 701 mm). — 0.1243 g Sbst.: 0.0863 g K₂SO₄. — 0.1348 g Sbst.: 0.0503 g CO₂, 0.0275 g H₂O.

CH₂O₂N₃K. Ber. C 9.45, H 1.58, N 33.07, K 30.70.
 Gef. » 9.89, 10.17, » 1.74, 2.27, » 32.62, » 31.12.

¹⁾ Die Alkalisalze der Halogenwasserstoffsäuren sind in Methylalkohol beträchtlich löslich.

Auf dem Platinblech erhitzt, explodirt das Kaliumsalz heftig; erhitzt man im Oelbade auf 220° , so findet plötzliche Zersetzung statt; neben gasförmigen Spaltungsstücken, Blausäure und Wasser erhält man als Rückstand ein Gemenge von Cyankalium und Kaliumcarbonat (aus 0.148 g Sbst. 0.0774 g Rückstand; davon waren nach der Titration 64.7 pCt. Cyankalium = 33.8 pCt. der angewandten Menge).

In reinem Zustand, wie auch in Lösung lässt sich das amidomethylnitrosolsäure Kalium lange unzersetzt aufbewahren; die wässrige Lösung ist dunkelolivbraun gefärbt und reagirt, soweit sich dies bei der tiefen Nuance feststellen lässt, alkalisch. Das gepulverte Kaliumsalz ist grün; sein Geschmack ist stark bitter. Gegen verdünnte Alkalien ist die Verbindung auch in der Hitze sehr beständig; concentrirte Kalilauge zersetzt beim Erwärmen unter Gasentwicklung und Rothfärbung, daneben entsteht Ammoniak; beim Ansäuern werden Blausäure und Kohlensäure frei.

Beim vorsichtigen Ansäuern der wässrigen Lösung erhält man die smaragdgrüne Lösung der freien Säure, die zum Theil in Aether aufgenommen werden kann; auf Zusatz von Chlornatrium lässt sie sich fast vollständig ausschütteln. Besser setzt man sie aus der Suspension des Kaliumsalzes in absolutem Aether mit der berechneten Menge Eisessig in Freiheit. Beim Abdunsten des Aethers im Vacuum bleibt die Amidomethylnitrosolsäure in grossen, flachen, grünen Tafeln zurück; die Substanz zersetzt sich bei 38° mit grosser Heftigkeit, auch bei gewöhnlicher Temperatur schon geht sie nach ganz kurzer Zeit unter Zerfall in eine gelbe, amorphe Masse über, sodass auf die Analyse verzichtet werden musste; ihr Benzoylderivat wurde analysirt.

Indess wurde die Molekulargrösse der freien Säure wie die des Kaliumsalzes bestimmt. Die Säure gab, entsprechend der zu erwartenden geringen elektrolytischen Dissociation — vergl. die analogen Verhältnisse bei den Nitrosäuren¹⁾ —, die normalen Werthe, während die Lösungen des Kaliumsalzes mit ungefähr der Hälfte des berechneten Molekulargewichts den partiellen hydrolytischen Zerfall anzeigten, der bei der schwachen Acidität der Säure zu erwarten ist. Die quantitative Behandlung dieser Beziehungen durch Leitfähigkeitsmessungen wurde bei der Schwierigkeit, eine absolut reine Lösung der Säure herzustellen, nicht unternommen.

Die wässrige Lösung der Säure wurde aus reinem Silbersalz — vergl. unten — mit der berechneten Menge genau titrirter Salzsäure dargestellt; zur Controlle wurde das Chlorsilber gewogen.

¹⁾ Graul und Hantzsch, diese Berichte 31, 2854 [1898]. Hantzsch, diese Berichte 32, 582 [1899].

I. 0.3024 g Silbersalz gaben mit 1.28 ccm HCl (4.4-proc) eine Lösung von 0.137 g freier Säure.

II. 0.4075 g Silbersalz gaben mit 1.72 ccm HCl (4.4-proc.) eine Lösung von 0.185 g freier Säure.

Depression 0.163°, 0.137 g in 19.1 g H₂O.

» 0.169°, 0.185 » » 21.9 » »

CH₃O₂N₃. Mol.-Gew. Ber. 89. Gef. I. 83, II. 94.

0.3024 g Sbst.: 0.228 g AgCl.

Ber. Ag 55.10. Gef. Ag 55.47.

Kaliumsalz. 0.2501 g: 15.2 g H₂O: Depression 0.484°.

0.2501 » 22.1 » » » 0.34°.

CH₂O₂N₃K. Mol.-Gew. Ber. 127. Gef. 64, 63.

Die gute Uebereinstimmung der Werthe mit der halben Molekülgrösse könnte dem Zustand totaler elektrolytischer Dissociation entsprechen. Indessen ist für die ihrer Constitution nach schwache Säure keine stark acide Isoform denkbar, in die sie gleich den Nitrosäuren (ON.C:NO.OH) bei der Salzbildung unter intramolekularer Atomverschiebung übergehen könnte¹⁾.

Silbersalz. Das Silbersalz der Nitrosolsäure fällt auf Zusatz von Silbernitrat in braunrothen, krystallinischen Flocken aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes. Aus der verdünnten ammonikalischen Lösung krystallisirt es in langen, dunkelschiefergrauen, glänzenden Nadeln, welche die Krystalle des Kaliumsalzes an Schönheit noch übertreffen. Beim Zerreiben wird das krystallisirte Präparat ebenfalls braunroth. Zur Analyse diente die direct gefällte Substanz.

0.1716 g Sbst.: 0.0404 g CO₂, 0.0199 g H₂O. — 0.1335 g Sbst.: 25.6 ccm N (18°, 713 mm). — 0.114 g Sbst.: 0.0828 g AgCl.

CH₂O₂N₃Ag. Ber. C 6.12, H 1.02, N 21.43, Ag 55.10.

Gef. » 6.42, » 1.29, » 20.75, » 54.67.

Das Silbersalz verpufft, über der Flamme erhitzt, heftig; mit concentrirter Salpetersäure zersetzt es sich unter Feuererscheinung; im Rückstand bleibt Cyansilber.

Metallsalze. Mit Mercurinitrat entstehen sowohl aus Lösungen der freien Säure wie aus solchen des Kaliumsalzes intensiv gefärbte, complexe Verbindungen. Die Säure giebt eine dunkelviolette Doppelverbindung (aus 0.18 g: 0.55 g¹⁾ die 72.54 pCt. Quecksilber und 12.85 pCt. Stickstoff enthält also höchst wahrscheinlich die Doppelverbindung einer mercurirten Nitrosol-

NO

säure C:NO.H mit Mercurinitrat darstellt. Die entsprechende Verbindung des N:Hg

Kaliumsalzes ist braunviolett gefärbt (aus 0.2 g: 0.7 g) und zeigte ähnliche Zusammensetzung (71.59 Hg, 11.66 N). Durch Schwefelwasserstoff wird sie in aetherischer Suspension kaum angegriffen, von absoluter Blausäure aber sofort

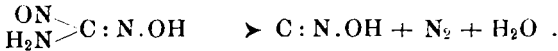
¹⁾ Vergl. dazu die citirten Arbeiten von Hantzsch.

unter Freiwerden der grünen Nitrosolsäure zerlegt. Die Quecksilberverbindungen sind im Gegensatz zu den anderen Salzen der Nitrosolsäure durch einen Schlag mit dem Hammer zur Explosion zu bringen. Sie eignen sich vortrefflich zum Nachweis äusserst geringer Mengen der Substanz. Mit Sublimat giebt nur das Kaliumsalz eine Complexverbindung, die freie Säure nicht.

Von anderen Salzen ist das Kupfersalz bemerkenswerth, das aus einer ammoniakalischen Lösung in schwarzgrünen Nadeln krystallisirt. Das Zinksalz ist ebenfalls grün gefärbt. Das Ammoniumsalz fällt aus der Aetherlösung der Säure auf Zusatz von ätherischem Ammoniak in blauglänzenden, flimmernden Blättchen.

Die freie Säure.

Die Amidomethylnitrosolsäure ist in wässriger oder ätherischer Lösung mehrere Monate haltbar; die wässrige Lösung giebt schwache Eisenchloridreaction. Durch Mineralsäuren wird die Säure rasch zersetzt. Uebergiesst man das Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure, so werden unter Aufbrausen Kohlendioxyd, Blausäure, salpetrige Säure und ein neutrales Gas entwickelt; bei einem quantitativen Versuch wurden aus 0.127 g Kaliumsalz 4.2 ccm Gas, wahrscheinlich ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxydul, erhalten, in der Lösung befand sich Ammoniak. Der Umstand nun, dass die Blausäure stets nur in minimalen Mengen nachweisbar war, während beim Ansäuern stets ein betäubender Geruch darnach sich erhob, erweckte in mir den Gedanken, es möchte in Folge einer nebenhergehenden Zersetzung Knallsäure¹⁾ sich bilden neben Stickstoff und Wasser



Indessen ist es trotz wiederholter Versuche, die auch auf das Silber- und das Quecksilberverbindungen ausgedehnt wurden, bis jetzt nicht gelungen, diese interessante Möglichkeit mit einem experimentellen Nachweis zu belegen, oder die Spaltungsproducte der Knallsäure, Hydroxylamin und Ameisensäure, zu isoliren. Vielleicht verhindert das gleichzeitige Auftreten von salpetriger Säure ihren Nachweis. Es soll nun, nachdem das Kaliumsalz leichter zugänglich geworden ist, versucht werden, nach Paralyisirung der NO-Gruppe durch Jodwasserstoff, die Entstehung der Knallsäure zu beweisen.

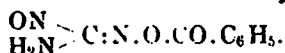
Die Nitrosolsäure macht vermöge ihrer Nitrosogruppe aus angesäuertem Jodkaliumlösung augenblicklich Jod frei, aus Schwefelwasserstoff Schwefel. Sie lässt sich ebenso wie salpetrige Säure zur Diazotirung von Anilin benutzen; auf Zusatz zu einer gekühlten, sauren

¹⁾ Der Geruch der Knallsäure ist von dem der Blausäure nicht zu unterscheiden; aus diesem Grunde wurden die Säuren früher häufig verwechselt, z. B. auch von Liebig.

Auflösung konnte mit β -Naphthol das charakteristische Kupplungsproduct erhalten werden. Ein analoges Verhalten von Nitrosokörpern haben Piloty und v. Schwerin¹⁾ beobachtet.

Schweflige Säure entfärbt die Säure sofort unter Bildung einer Sulfonsäure; die Lösung des Kaliumsalzes wird orange gefärbt. Mit Aluminiumamalgam in Wasser entsteht ein orangerothes Kaliumsalz, das zu den Spaltungsproducten des Azodicarbonamidoxims mit wässrigem Alkali in Beziehung steht und noch näher untersucht werden muss.

Benzoësäureester der Amido-methylnitrosolsäure.



1 g Kaliumsalz wird in verdünnter Sodalösung unter Kühlung mit 1.4 g Benzoylchlorid tropfenweise versetzt; nach kurzem Schütteln fällt ein grüner Körper aus, der, nach Umsetzung des überschüssigen Säurechlorids, abgesaugt, getrocknet und aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert wird. Glänzende, zeisiggrüne Blättchen vom Schmp. 119° unter heftiger Zersetzung. Ausbeute 1.5 g an Rohproduct. Beim Umkrystallisiren geht viel Substanz verloren.

0.0716 g Stbst.: 0.132 g CO₂, 0.0277 g H₂O. — 0.0831 g Stbst.: 0.1534 g CO₂, 0.0324 g H₂O. — 0.0644 g Stbst.: 12.6 ccm N (10.5°, 712 mm). — 0.0974 g Stbst.: 19.5 ccm N (14°, 703 mm).

C₈H₇O₃N₃. Ber. C 49.74, H 3.63, N 21.76.

Gef. » 50.28, 50.34, » 4.29, 4.33, » 21.88, 21.76.

Die Verbindung ist in höher siedenden Lösungsmitteln nicht ohne Zersetzung löslich; beim Kochen mit Alkohol wird Benzoësäure bezw. ihr Ester abgespalten, während die ursprünglich grüne Farbe der Lösung in ein schmutziges Gelb übergeht. In Alkalien ist die Benzoylverbindung nicht ohne Veränderung löslich, ein Beweis, dass die Oximgruppe verestert ist. Beim Aufbewahren tritt nach einigen Monaten ebenfalls Zersetzung ein.

Amido-methylnitrosolsäure durch Oxydation von Dioxy-guanidin.

Giebt man zu der schwach erwärmten Lösung von Dioxyguanidinbromhydrat concentrirte Salpetersäure, so findet unter Aufschäumen Reaction statt; dabei tritt die intensive smaragdgrüne Farbe der Nitrosolsäure auf, und durch rechtzeitige Abkühlung kann man sie isoliren, indem man wiederholt mit Aether anschüttelt. Die grüne Aether-

¹⁾ Diese Berichte 34, 1874 [1901].

lösung giebt dann die charakteristischen Reactionen: Mercuridoppelverbindung, olivenbraune Färbung mit Alkalien, die beim Ansäuern wieder in Grün übergeht. Mit Wasserstoffperoxyd geht die Oxydation schon in der Kälte, wenn auch langsam, vor sich. — Zur Oxydation mit Permanganat wurden 1.5 g Bromhydrat in Lösung unter Eiskühlung tropfenweise mit der berechneten Menge Permanganat versetzt. Das Permanganat wird sofort verbraucht, indem die charakteristische Farbe des gelösten Kaliumsalzes auftritt; daneben entsteht Blausäure. Man fällt nun mit Soda das Mangan aus und identificirt im Filtrat davon die Nitrosolsäure in der angegebenen Weise. Da Permanganat den Nitrosokörper ebenfalls energisch angreift, so eignet sich dieser Weg so wenig wie auch die vorher beschriebenen zur Darstellung.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

256. Richard Willstätter und Rudolf Pummerer:

Zur Kenntniss des Pyrons.

(Zweite Mittheilung¹⁾.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 27. März 1905.)

Das Dimethylpyron, das durch die Arbeit von J. N. Collie und Th. Tickle²⁾ zum Ausgangspunkt für die Untersuchungen über die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs geworden ist, greift wiederum unsere fundamentalen Vorstellungen an, seit Collie³⁾ in einer neuen Abhandlung über die Acetylierung des Dimethylpyrons folgende Consti-

tutionsformel für Pyron $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC}=\text{C} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC}=\text{C} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ aufgestellt hat.

Um die Natur des Pyronsystems kennen zu lernen, geht man besser von der Muttersubstanz als von den seit langem leichter zugänglichen Substitutionsproducten aus. Nachdem es gelungen war, die Gewinnung des Pyrons zu verbessern, haben wir zunächst seine Salzbildung studirt; wir knüpfen nun an unsere erste Mittheilung¹⁾ an und berichten im Folgenden über einige Reactionen des Pyrons: es hat sich gezeigt, dass dieses unter verschiedenen Bedingungen sehr leicht aufgespalten wird zu Derivaten des Bis-oxy-methylen-acetons — und zwar ungleich leichter als Dimethylpyron und Xanthon.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3740 [1904]. ²⁾ Journ. chem. Soc. 75, 710 [1899].

³⁾ Journ. chem. Soc. 85, 971 [1904].