

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Lösung der Säure unter guter Abkühlung und durch Abdampfen des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur konnte die Säure wieder in das Dimethycampholid zurückverwandelt werden.

Helsingfors (Finnland), im März, Laborat. des Polytechnikums.

**196. Wilhelm Steinkopf und Ludwig Bohrmann:  
Das Nitro-acetonitril.**

[III. Mitteilung<sup>1)</sup>.]

[Aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingeg. am 11. März 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

Dadurch, daß Nef<sup>2)</sup> die Identität des Isonitrosocyanacetamids mit der Desoxyfulminursäure nachgewiesen hat, die ihrerseits wieder aus Fulminursäureester beim Kochen mit Wasser entsteht, hat die von Steiner<sup>3)</sup> aufgestellte Fulminursäureformel, der diese merkwürdige Säure als Nitrocyanacetamid auffaßt, ziemlich viel an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Und doch sprechen eine Reihe von Tatsachen direkt gegen eine solche Formulierung: Fulminursäures Ammonium gibt weder mit Eisenchlorid, noch mit salpetriger Säure, noch mit Phenyl-diazoniumsulfat eine Reaktion auf primäre Nitrokörper, und der Hauptbeweis Steiners, die Darstellung von Nitroacetonitril aus fulminursäurem Ammonium und Schwefelsäure und die von Dibromnitroacetonitril aus fulminursäurem Ammonium und Brom, ist völlig hinfällig. Denn daß der von Steiner<sup>4)</sup> als Nitroacetonitril angesprochene Körper, den er in so geringen Mengen erhielt, daß er nicht einmal eine Analyse machte, kein wahres Nitroacetonitril sein konnte, dafür sprach schon der hohe Schmelzpunkt von 40°; außerdem gibt der Körper mit salpetriger Säure, wie wir gefunden haben, keine Nitrolsäure-Reaktion auf primäre Nitrokörper. Das sogenannte Dibromnitroacetonitril aber ist von Holleman<sup>5)</sup> als Dibromglyoximperoxyd erkannt worden.

So hat die Darstellung des wahren Nitroacetonitrils schon im Hinblick auf die Konstitution der Fulminursäure eine gewisse Bedeu-

<sup>1)</sup> Vergl. W. Steinkopf, diese Berichte **37**, 4623 [1904], sowie Steinkopf und Bohrmann, diese Berichte **40**, 1633 [1907].

<sup>2)</sup> Nef, Ann. d. Chem. **280**, 331 [1894].

<sup>3)</sup> Steiner, diese Berichte **9**, 781 [1876].

<sup>4)</sup> Steiner, diese Berichte **9**, 781 [1876].

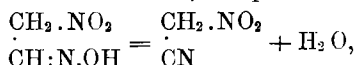
<sup>5)</sup> Hollemann, diese Berichte **26**, 1403 [1893].

tung. Mehr aber hat sie einen historischen Wert, da es schon lange von Interesse war, den Körper kennen zu lernen, der nach Meinung Kekulé<sup>1)</sup> identisch mit Knallsäure sein sollte.

Viele Jahre hindurch sind die Versuche<sup>2)</sup> zur Darstellung dieses Körpers ergebnislos verlaufen; jetzt erst ist es uns geglückt, Nitroacetonitril zu erhalten. Zu dem Wege, auf dem wir dies Ziel erreichten, kamen wir durch folgende Überlegung:

In einer Abhandlung über die Konstitution der Methazonsäure gibt Wilhelm Meister<sup>3)</sup> dieser Säure die Formel  $\begin{array}{l} \text{CH:N.OH} \\ \text{CH:NO.OH} \end{array}$  resp.  $\text{CH}_2\text{.NO}_2$ . Konnte er sie auch nicht durch eine einwandfreie Syn-

these völlig sicherstellen, so brachte er doch so wichtige Beweise daß sie jedenfalls vorläufig der beste Ausdruck der chemischen Umsetzungen der Methazonsäure ist. Ist aber die Formel richtig, so liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, daß man durch Wasserabspaltung daraus Nitroacetonitril erhalten kann, entsprechend der Formulierung:



während andererseits die Gewinnung von Nitroacetonitril aus Methazonsäure deren Formulierung als Nitroacetaldoxim sicherstellen würde. Diese Wasserabspaltung geht mit Hilfe von Thionylchlorid in ätherischer Lösung schon bei ziemlich tiefer Temperatur (30—55°) von statten, und man erhält so einen Körper, der seinen Eigenschaften nach als Nitroacetonitril angesprochen werden darf.

Zum Beweise für die Konstitution wurden folgende Versuche angestellt:

### 1. Beweise für die primäre Nitrogruppe.

Der Körper gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die Konowalowsche Reaktion in Form einer Rotfärbung. Das Ammoniumsalz des Körpers gibt mit salpetriger Säure und Alkali die rote Farbe der nitrosauren Salze. Mit Phenyl diazoniumsulfat gibt er ein alkalilösliches Hydrazon<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Kekulé, Ann. d. Chem. **101**, 206 [1857] und **105**, 281 [1858].

<sup>2)</sup> Steiner, loc. cit.; Scholl, diese Berichte **29**, 2415 [1896]; Ulpiani und Ferretti, Gazz. chim. Ital. **32**, I, 205 [1902]; Steinkopf, loc. cit.; Steinkopf und Bohrmann, loc. cit.

<sup>3)</sup> Meister, diese Berichte **40**, 3435 [1907].

<sup>4)</sup> V. Meyer und Ambühl, diese Berichte **8**, 751, 1073 [1875]; Bamberger, diese Berichte **31**, 2626 [1898] und v. Pechmann, diese Berichte **25**, 3197 [1892].

## 2. Beweis für die Nitrilgruppe.

Das Ammoniumsalz gibt mit salzsaurem Hydroxylamin Nitroäthénylamidoxim.

Verseifungs- und Reduktionsversuche sind im Gange; wir glauben aber, daß die angeführten Beweise genügend sind, um die Auffassung des Körpers als Nitroacetonitril zu rechtfertigen.

Bezüglich der Eigenschaften des Körpers waren wir etwas enttäuscht. Unwillkürlich neigte man der Ansicht zu, das so lange vergebens gesuchte Nitroacetonitril müsse eine sehr zersetzliche, nach der Annahme von Scholl<sup>1)</sup> leicht Wasser abspaltende Substanz sein. In Wirklichkeit ist es ein gegen Wasser und verdünnte Säuren ziemlich beständiges, gelbliches Öl von ganz schwachem, etwas eigentümlichem Geruche, das man einige Zeit an der Luft ohne Zersetzung aufheben kann. In unreinem Zustande läßt es sich nur zu sehr kleinem Teile im Vakuum unzersetzt destillieren; es siedet bei 14 mm Druck bei 96°. Seine wäßrige Lösung macht aus Alkalicarbonaten Kohlendioxyd frei. Explosiv ist es ebensowenig wie sein Ammoniumsalz; das daraus mit Silbernitrat darstellbare Silbersalz explodiert dagegen ziemlich heftig.

Wird die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes in der Kälte mit Brom versetzt, so erhält man Dibrom-nitro-acetonitril als ein Öl von recht unangenehmem Geruche. Der Körper ist von einem gewissen Interesse im Hinblick auf das früher als Dibromnitroacetonitril angesprochene Dibromglyoximperoxyd, von dem er völlig verschieden ist. Er siedet bei 12 mm Druck bei 57—58°, also viel tiefer als das nicht bromierte Produkt, und ist so ein weiteres Beispiel für die zuweilen beobachtete Erscheinung, daß die Flüchtigkeit von Cyaniden mit der Einführung negativer Atome oder Gruppen zunimmt<sup>2)</sup>.

Wir hoffen, in einiger Zeit über eine weitere Synthese des Nitroacetonitrils berichten zu können. Behandelt man nämlich Nitroacetamid mit Thionylchlorid, so entsteht ein Körper, der seiner Bildungsweise und seiner Analyse nach nur Nitroacetimidchlorid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl} : \text{NH}$ , sein kann. Eigentümlich wäre dieses Imidchlorid allerdings insofern, als es gegen Wasser so beständig ist, daß man es daraus umkrystallisieren kann, während sonst Imidchloride mit freier Imidogruppe gegen Wasser ungemein empfindlich sind. Diese Beständigkeit

<sup>1)</sup> Scholl, diese Berichte **29**, 2415 [1896].

<sup>2)</sup> Siedepunkt von Chloracetonitril = 123—124°, Dichloracetonitril = 112—113°, Trichloracetonitril = 83—84°.

Siedepunkt von Cyanessigester = 207°, Chloreyanessigester = 190°.

Siedepunkt von Cyanacetessigester = 119° (15—20 mm), Dichloreyanacetessigester = 90—105° (20—25 mm).

könnte man vielleicht der Anwesenheit der negativen Nitrogruppe zuschreiben. Zur Konstitutionsbestimmung wollten wir den Körper durch längeres Kochen mit Wasser in Nitroacetamid zurückverwandeln, erhielten aber eine Substanz, die mit Nitroacetamid wohl isomer, aber physikalisch verschieden davon war. Eine nähere Untersuchung derselben steht noch aus.

Wenn der aus Nitroacetamid und Thionylchlorid erhaltene Körper wirklich Nitroacetimidchlorid ist, so ist zu hoffen, daß wir durch Abspaltung von Chlorwasserstoff daraus Nitroacetonitril erhalten werden, entsprechend der Gleichung:



Durch die Darstellung des wahren Nitroacetonitrils ist, wie schon gesagt, die Konstitution der Methazonsäure als Nitroacetaldoxim sichergestellt, die der Fulminursäure aber wieder sehr fraglich geworden. Eine Konstitutionsermittlung wäre daher sehr wünschenswert, insbesondere eine Synthese des Cyannitroacetamids, die klarstellen würde, ob dieser Körper mit Fulminursäure identisch ist oder nicht. Ratz<sup>1)</sup> hat diese Synthese aus Bromnitroacetamid und Cyankalium in Aussicht gestellt. Wir sind dabei, sie durch Oxydation von Nitrosocyanessigester und Behandeln des Nitrocyanessigesters mit Ammoniak zu versuchen. Außerdem beabsichtigen wir, die von Scholl<sup>2)</sup> aus Jodacetonitril und Silbernitrit erhaltene Dicyanmethazonsäure darzustellen, die, wenn sie wirklich das Analoge der Methazonsäure ist, durch Wasserabspaltung aus 2 Molekeln Nitroacetonitril entstehen muß.

### Experimenteller Teil.

#### Zur Darstellung der Methazonsäure.

Die Darstellung von Methazonsäure in der von Meister<sup>3)</sup> angegebenen Weise ergibt recht gute Ausbeuten. Er gibt an, man solle die Lösung des Natriumsalzes mit Schwefelsäure neutralisieren, die freie Säure mit Äther ausziehen und nach dem Trocknen den Äther verdunsten. Man erhalte dann die Krystalle der Methazonsäure in ein rotes Öl eingebettet. Wir bemerken dazu, daß, wenn man zur Neutralisation nicht die geringste überschüssige Schwefelsäure anwendet, wenn man ferner das Verdunsten des Äthers in der Weise ausführt, daß die Schale mit der ätherischen Lösung auf einem Bade von konzentrierter Schwefelsäure schwimmt, mit der ein evakuierter Exsiccator

<sup>1)</sup> Ratz, *Monatsh. für Chem.* **25**, 714 ff. [1904].

<sup>2)</sup> Scholl, *diese Berichte* **29**, 2415 [1896].

<sup>3)</sup> Meister, *Konstitution der Methazonsäure*, Dissertation Zürich 1906

über die Hälfte angefüllt ist<sup>1)</sup>, so daß die Verdunstung sehr schnell und unter völliger Abwesenheit von Feuchtigkeit verläuft, daß dann die Methazonsäurekrystalle in fast völlig reinem Zustande ohne das rote Öl erhalten werden können in einer Ausbeute von 90 %.

#### Nitro-acetonitril, $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ .

15 g der so gewonnenen Methazonsäure werden in etwa 100 ccm wasserfreiem Äther gelöst, und dazu, indem die ätherische Lösung durch Wasser gekühlt wird, 17.5 g Thionylchlorid gegeben. Der mit dem Reaktionskolben verbundene Rückflußkühler wird mit einem Chlorcalciumrohr abgeschlossen. Tritt nicht von selbst Reaktion ein, so wird das Wasserbad langsam angeheizt. Bald beginnt eine lebhafte Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff. In dem Maße, wie diese abnimmt, erwärmt man stärker, bis man schließlich die Temperatur des Wasserbades so lange auf 55° hält, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Man fügt nach dem Erkalten noch etwas trocknen Äther zu und filtriert von einer geringen Trübung ab. Im Anfang versuchten wir, den im Äther gelösten Chlorwasserstoff in der Weise zu entfernen, daß wir die Ätherlösung im Exsiccator über Kali stehen ließen. Dadurch erreichten wir das Gewünschte aber nur zum Teil, während andererseits durch den andauernden Einfluß des Chlorwasserstoffs zum Teil Polymerisation unseres Körpers eintrat. Wir schütteln daher jetzt die Ätherlösung mit Wasser durch, trocknen sie dann mit Chlorcalcium und entfärben sie in der Kälte mit Tierkohle. In diese Lösung wird unter Kühlung so lange trocknes Ammoniak eingeleitet, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Man erhält ein gelb bis bräunlich gefärbtes Produkt, das durch etwas Chlorammonium verunreinigt ist. Durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Ausziehen mit Äther, Trocknen der Ätherlösung, Entfärben mit Tierkohle und Ausfällen mit Ammoniak wird es einer ersten und durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol einer zweiten Reinigung unterworfen. Es resultieren ungemein leichte, feine Krystalle von gelbweißer Farbe, die sich bei höherer Temperatur dunkler färben und bei etwa 130—135° unter Gasentwicklung zersetzen.

Die Analysen stimmen auf die von der Theorie für das Ammoniumsalz des Nitro-acetonitrils geforderten Werte:

0.1505 g Sbst.: 0.1284 g  $\text{CO}_2$ , 0.0694 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1213 g Sbst.: 42 ccm N (15°, 766 mm).

---

<sup>1)</sup> Wir benutzen diese Vorrichtung, die wir als Schwimmexsiccator bezeichnen wollen, häufig mit Vorteil zum raschen Abdunsten der verschiedensten Flüssigkeiten.

$C_2H_5O_2N_3$ . Ber. C 23.30, H 4.85, N 40.78.

Gef. » 23.27, » 5.12, » 40.89.

Der Körper ist in Wasser spielend leicht löslich; in verdünntem Alkali löst er sich unter Ammoniakentwicklung. Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung eine rotbraune Färbung, Kalomel einen schwarzen Niederschlag. Silbernitrat gibt einen bräunlichen, recht explosiven Niederschlag des Silbersalzes.

Beim Behandeln der Lösung des Ammoniumsalzes mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure und nachherigen Zufügen von Alkali tritt blutrote Färbung ein.

Zur Darstellung des freien Körpers wird die konzentrierte, wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes mit etwas weniger als der theoretischen Menge nicht zu verdünnter Schwefelsäure versetzt, mehrmals ausgeäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet und im Schwimmexsiccator abgedunstet. Es hinterbleibt ein gelbliches, leichtbewegliches Öl von ganz schwachem, merkwürdigem Geruche. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung stimmen auf die Formel des Nitro-acetonitrils.

0.1662 g Sbst.: 0.1696 g  $CO_2$ , 0.0395 g  $H_2O$ . — 0.1748 g Sbst.: 49.7 cem N ( $21^\circ$ , 760 mm).

$C_2H_2O_2N_2$ . Ber. C 27.91, H 2.33, N 32.56.

Gef. » 27.83, » 2.64, » 32.38.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktmethode  $k = 50$ .

0.1549 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 24.908 g Benzol um 0.33.

$C_2H_2O_2N_2$ . Ber. M 86. Gef. M 94.

Der Körper ist schwerer als Wasser, in dem er jedoch ziemlich leicht löslich ist. Leicht löst er sich in organischen Solvenzien, wie Äther, Alkohol, Methylalkohol, Benzol. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine, seine alkoholische Lösung eine rote Färbung. Mit primären Basen gibt der Körper schön krystallisierende, noch nicht näher untersuchte Niederschläge, so z. B. momentan mit Anilin, etwas langsamer mit *o*-Toluidin. Sekundäre oder tertiäre Basen, wie Monoäthylanilin, Dimethylanilin oder Chinolin, wirken nicht ein. Beim Erhitzen braust das Öl plötzlich unter Zersetzung auf, ohne jedoch zu explodieren.

Die Reinigung des Körpers muß in der beschriebenen Weise über das Ammoniumsalz und kann nicht durch Destillation im luftverdünnten Raume erfolgen, da das unreine Nitril sich nur zum kleineren Teile ohne Zersetzung destillieren läßt.

Man kann beliebig große Mengen Methazonsäure auf einmal in Nitroacetonitril überführen.

Cyan-nitro-formaldehyd-phenylhydrazon<sup>1)</sup>,  
 $\text{CN}\cdot\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$ .

Zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Nitroacetonitril-ammoniak wird so lange von einer durch Diazotieren von Anilin in salpetersaurer Lösung hergestellten Benzoldiazoniumnitratlösung gegeben, als noch ein fester Körper ausfällt. Dieser Körper wird abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert, woraus er in glänzenden, rotbraunen Krystallen anschießt, die bei 108° sich zu zersetzen beginnen.

0.1530 g Sbst.: 39.1 ccm N (18.5°, 757.5 mm).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4$ . Ber. N 29.43. Gef. N 29.37.

Der Körper löst sich schwer in Wasser und sehr schwer in Ligroin; löslicher ist er in kaltem und sehr leicht in heißem Alkohol, Methylalkohol, Äther und Benzol. Seine wäßrige Lösung färbt Wolle intensiv gelb an. In verdünnten Alkalien löst er sich ziemlich leicht, in konzentrierter Kalilauge in der Kälte sehr schwer, in der Hitze leichter mit roter bis rotbrauner Farbe; mit verdünnten Säuren fällt er wieder aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit rotbrauner Farbe<sup>2)</sup>.

Nitro-äthenylamidoxim,  $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\cdot\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{NOH}$ .

2 g Nitroacetonitril-ammoniak, in möglichst wenig Wasser gelöst, werden mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1.35 g Hydroxylaminchlorhydrat zusammengebracht. Die klare Lösung scheidet im Laufe eines Tages schmutzig-gelbe Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser eine gelbliche, bei 108° sich

<sup>1)</sup> Vergl. V. Meyer u. Ambühl, diese Berichte **8**, 751, 1073 [1875], sowie v. Pechmann, diese Berichte **25**, 3197 [1892] u. Bamberger, diese Berichte **31**, 2626 [1898].

<sup>2)</sup> Ich möchte hier erwähnen, daß auch Nitro-acetamid (vergl. W. Steinkopf, diese Berichte **37**, 4626 [1904]), in Form seines Ammoniumsalses in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Benzoldiazoniumsulfatlösung ein Hydrazon als leuchtend gelben Körper liefert, der aus Essigester in orangegelben Nadeln krystallisiert, die bei 160° sich unter Gasentwicklung zu zersetzen beginnen. Der Körper ist wenig löslich in Wasser und Äther, fast unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, besonders leicht in der Wärme. In konzentriertem Ammoniak löst er sich mit rotgelber Farbe. Wolle wird gelb angefärbt.

0.0658 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 765 mm).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4$ . Ber. N 26.72. Gef. N 26.14.

Der Körper hat demnach die Formel  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , und ist anzusprechen als Nitro-glyoxylsäureamid-phenylhydrazon.

W. Steinkopf.

plötzlich unter heftiger Gasentwicklung zersetzende Substanz darstellen. Der Körper ist selbst in heißem Alkohol und Methylalkohol wenig löslich, in Äther, Benzol, Ligroin, Aceton und Chloroform so gut wie unlöslich.

Eisenchlorid gibt mit der wäßrigen Lösung des Körpers eine violett-schwarze Färbung. Auch nach einigem Kochen mit Wasser tritt keine Reduktion von alkalischem Quecksilberchlorid ein, wohl aber beim Erwärmen mit Alkali.

0.1156 g Sbst.: 35.4 ccm N (19°, 758 mm).

$C_2H_5O_3N_3$ . Ber. N 35.29. Gef. N 35.12.

Die verhältnismäßig leichte Bildung des Körpers, sowie seine Beständigkeit gegen Wasser dürfte in der Anwesenheit der negativen Nitrogruppe ihren Grund haben. Er ist danach in Analogie zu stellen mit den halogensubstituierten Amidoximen<sup>1)</sup>, die die gleichen Eigenschaften zeigen.

#### Dibrom-nitro-acetonitril, $CBR_2 \cdot NO_2 \cdot CN$ .

Die wäßrige Lösung von Nitroacetonitril-ammoniak (2 g Sbst. auf 50 ccm Wasser) wird so lange bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom versetzt, bis dieses nicht mehr absorbiert wird. Dabei scheidet sich ein die Augen zu Tränen reizendes, schweres, dunkles Öl ab. Es wird ausgeäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet, mit Tierkohle in der Kälte entfärbt, im Vakuum abgedunstet und der Rückstand im luftverdünnten Raume rektifiziert. Nach einer geringen Menge Vorlauf geht die Hauptmenge bei 57—58° (12 mm) über. Es stellt ein schwach gelbes, unangenehm riechendes Öl dar, das bei etwa —30° zu einer kristallinen Masse erstarrt.

0.2522 g Sbst.: 0.3881 g AgBr.

$C_2O_2N_2Br_2$ . Ber. Br 65.57. Gef. Br 65.48.

Die alkoholische Lösung des Öles gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

#### Nitro-acetimidchlorid, $NO_2CH_2 \cdot CCl : NH(?)$ .

4 g fein gepulvertes Nitroacetamid-ammoniak werden sehr langsam in 12 g Thionylchlorid gegeben (nicht umgekehrt!). Dieses Gemisch wird in einem mit Rückflußkühler und  $CaCl_2$ -Rohr versehenen Kolben im Wasserbade nach und nach bis auf 50—60° erhitzt, bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Das Reaktionsgemisch wird nach Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids so oft ausgeäthert, bis der Äther keinen festen Körper mehr aufnimmt, der Äther dann ab-

<sup>1)</sup> Vergl. Steinkopf u. Bohrmann, diese Berichte **40**, 1635 [1907].



gedunstet und der zurückbleibende gelblichweiße Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Es resultieren schöne, weiße Krystalle, die beim Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure matt werden, indem sie eine Molekel Krystallwasser abgeben. Das im Vakuum getrocknete Produkt schmilzt bei 157—158°. Es löst sich leicht in Äthyl- und Methylalkohol, weniger leicht in Aceton, schwer in Äther und ist fast unlöslich in Benzol. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schöne, tief rote Färbung.

0.1885 g Sbst.: 0.1332 g CO<sub>2</sub>, 0.0475 g H<sub>2</sub>O. — 0.1389 g Sbst.: 0.0970 g CO<sub>2</sub>, 0.0338 g H<sub>2</sub>O. — 0.2270 g Sbst.: 45.4 ccm N (21.5°, 756 mm). — 0.1161 g Sbst.: 0.1342 g AgCl.

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 19.60, H 2.45, N 22.87, Cl 28.94.

Gef. » 19.27, 19.06, » 2.80, 2.70, » 22.60, » 28.59.

Das gleiche Produkt wird erhalten, wenn man freies Nitroacetamid, zur Regelung der Reaktion in etwas Äther suspendiert, mit etwas mehr als einer Molekel Thionylchlorid bei etwa 50° behandelt, bis keine Gasentwicklung mehr statthat. Man kann dann nach dem Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids den Rückstand direkt aus Wasser umkrystallisieren.

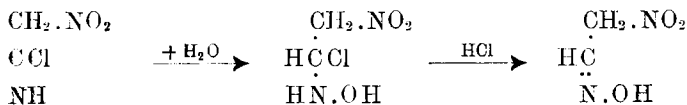
Wird der Körper längere Zeit mit Wasser gekocht, so verwandelt er sich in ein chlorfreies Produkt, das bei etwa 121° sich so heftig zersetzt, daß fast alles aus dem Schmelzpunktsröhrchen herausgeworfen wird. Beim Erhitzen auf dem Spatel tritt Verpuffung ein. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung. Es stand uns nur sehr wenig Substanz zur Verfügung, die wir durch weiteres Umkrystallisieren nicht reinigen konnten; deshalb stimmen die Analysen nicht sehr genau auf die Theorie.

0.0731 g Sbst.: 0.0637 g CO<sub>2</sub>, 0.0255 g H<sub>2</sub>O. — 0.0717 g Sbst.: 17 ccm N (17.5°, 763 mm).

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 23.07, H 3.85, N 26.93.

Gef. » 23.77, » 3.91, » 27.59.

Vielleicht liegt in dem Körper die tautomere Form des Nitroacetamids vor. Vielleicht ist es aber auch ein mit der Methazonsäure raumisomerer Körper; Methazonsäure muß, da sie durch Wasserabspaltung ein Nitril bildet, die Synform sein; der neue Körper könnte die Antiform sein, entstanden auf folgende Weise:



Die Untersuchungen darüber werden fortgesetzt.