

0.1257 g Sbst.: 0.1819 g CO₂, 0.0368 g H₂O. — 0.1289 g Sbst.: 22.80 ccm N (24°, 758 mm).

C₇H₇O₃N₃. Ber. C 39.44, H 3.29, N 19.71.

Gef. » 39.45, » 3.34, » 19.96.

Die Konstitution dieser Verbindung wurde dadurch bewiesen, daß man ihr Silbersalz $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade als Emulsion in Methylalkohol erwärmt, wobei es sich in den Methyläther des Dinitro-4.6-methylamino-phenols umwandelt, welcher von Blanksma¹⁾ und von uns²⁾ beschrieben worden ist und den Schmp. 198° (200°, Reverdin und de Luc) besitzt.

In der Reaktion von Ätzkali auf das Dinitro-4.6-nitromethylamino-3-anisidin ist also nicht die Nitromethylaminogruppe durch das Hydroxyl ersetzt, sondern es sind die Methylgruppe der »Methoxy« und die Nitrogruppe der »Nitroamino« gleichzeitig eliminiert und durch Wasserstoffatome substituiert worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der Universität Genf.

9. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Arsenit auf Nitroso-methylurethan.

(Eingegangen am 6. Januar 1915.)

Die Beobachtung, daß aromatische Diazoverbindungen, z. B. normales Diazobenzol-natrium³⁾, tertiäres Natriumarsenit glatt zu Natriumarsenat unter Bildung von Benzol und Stickstoff nach:

$$C_6H_5.N:N.O.Na + AsO_3Na_3 + H.OH = C_6H_6 + N_2 + AsO_4Na_3 + NaOH$$

zu oxydieren vermag im Gegensatz zum *iso*-Diazobenzol-natrium, welches ohne Einwirkung⁴⁾ darauf ist, hat mich veranlaßt, einige

¹⁾ R. 8, 276. ²⁾ l. c. ³⁾ B. 45, 821 [1912].

⁴⁾ Dieses auffällige Verhalten der normalen und der *iso*-Diazoverbindungen habe ich mit dem Vorhandensein einer reaktiven Atomgruppe in den ersteren zu erklären versucht, indem ich den normalen Diazo-Alkaliverbindungen die folgenden, im Prinzip unter sich ganz gleichen Konstitutionsformeln mit höherwertigem Sauerstoff bzw. Stickstoff:

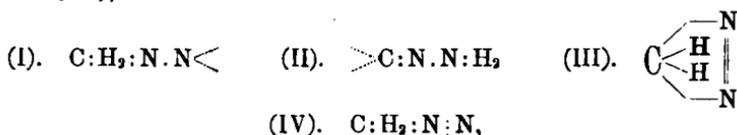


und den *iso*-Diazoverbindungen diese $C_6H_5.N:N.O.Na$ zuschrieb. Mit diesen Konstitutionsformeln sind alle Reaktionen der Diazoverbindungen in übersichtlicher Weise gleich gut und leicht wiederzugeben, ohne daß man zu Atomwanderungen, wie sie beim Übergang der Diazoniumsäuresalze nach Blomstrand zu den Diazoniumalkalisalzen nach Kekulé angenommen werden müssen, seine Zuflucht zu nehmen braucht.

aliphatische Diazoverbindungen wie Diazomethan und Diazoessigester, insbesondere aber Nitroso-methylurethan, die Grundsatz für die Darstellung von Diazomethan, der Einwirkung von tertiärem Natriumarsenit zu unterwerfen.

Dabei stellte sich heraus, daß aliphatische Diazoverbindungen wie Diazomethan und Diazoessigester tertiäres Natriumarsenit nicht zu oxydieren vermögen etwa unter Bildung von Arsenat, Stickstoff und Methan bezw. Essigester, daß dagegen das Nitroso-methylurethan, aus welchem durch Einwirkung von Lauge als Zwischenprodukt normales Diazomethan-Alkali (Alkali-methylazotat), $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{ONa}$, sich bildet, stürmisch mit $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2$ in Reaktion tritt, unter Bildung von Arsenat und Entweichen von Stickstoff und Methan.

Die Nichteinwirkung von Diazomethan und Diazoessigester auf tertiäres Alkaliarsenit, die glatte Addition derselben an Organomagnesiumverbindungen nach E. Zerner¹⁾, insbesondere aber ihre Eigenschaft, Mercurichlorid und Cuprichlorid zu Mercurochlorid und Cuprochlorid zu reduzieren nach Bredig und H. W. Fränkel, sprechen für die ungesättigte, offene Strukturformel von E. Zerner (I.) bezw. Staudinger und Kupfer (II.). Auch die von Curtius zuerst aufgestellte, ringförmige Strukturformel (III.) ist mit der Nichteinwirkung von Diazomethan auf Arsenit noch ganz gut vereinbar, aber nicht mehr die von Angeli, Thiele aufgestellte Diazoniumformel (IV.),



dagegen würde die letztere (IV.) in Hydratform und in Verbindung mit einer reaktiven Atomgruppe, wie ich sie bei den aromatischen Diazoverbindungen (s. o.) angenommen habe, als:

$\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{O} \cdot \text{Na}$ oder $\text{CH}_3 \cdot \ddot{\text{N}} : \ddot{\text{N}} \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \text{Na}$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \text{Na}$
die oxydierenden Eigenschaften von normalem Diazomethan-natrium am besten wiedergeben.

Einwirkung von Arsenit auf Nitroso-methylurethan.

Eine Auflösung von 4 g As_2O_3 in 8 ccm frisch ausgekochter 30-prozentiger Natronlauge wurde mit 20 ccm ausgekochter Natronlauge (1 + 1) vermischt. Zu dieser erkalteten Mischung wurden 2.6 g Nitroso-methylurethan gegeben und mit einander verrührt. Unter

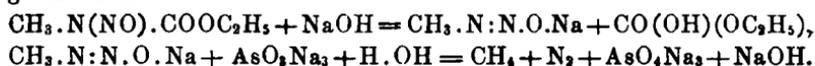
¹⁾ M. 34, 849 und 871 [1913].

intensiver Gelbfärbung und schwacher Erwärmung trat weiter keine Reaktion (Gasentwicklung) ein. Erst auf allmählichen Zusatz von 20 ccm Wasser fand langsame Gasentwicklung statt, welche nach Zusatz von 5 ccm Methylalkohol stürmisch wurde. Das Gas zeigte einen dumpfen, muffigen Geruch und bestand aus Stickstoff, Methylamin (mit Salzsäure weiße Nebel) und Methan. Durch die stürmische Gasentwicklung war die Wand des Entwicklungsgefäßes mit bläuvioletten Tröpfchen bedeckt, welche beim Schütteln mit der farblosen Reaktionsflüssigkeit unter Entfärbung wieder verschwanden. Die meist farblose, manchmal auch schwach gelb gefärbte Reaktionsflüssigkeit erstarrte zu einem Brei von farblosen Krystallnadeln, welche die Reaktionen von Natriumarsenat zeigten. Die direkt ausgeschiedene, krystallisierte Ausbeute an $\text{AsO}_4\text{Na}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ schwankte bei verschiedenen Versuchen zwischen 3.5 und 7.5 g statt berechnet 13 g.

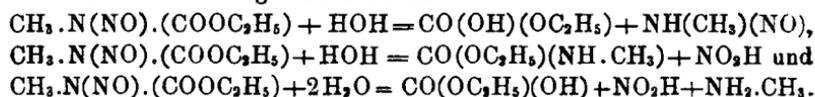
Nebenbei sei noch die auffällige Tatsache erwähnt, daß beim Arbeiten mit verdünnter Arsenitlösung und 10-prozentiger Lauge gar kein Arsenat erhalten werden kann, auch nicht, wenn man durch Eindampfen die Lösung konzentriert. Dabei entstand wohl gelbes Diazomethangas, welches jedoch mit Arsenit (s. u.) nicht reagiert.

Außer Nitrit (mit Diphenylamin-Schwefelsäure gleich Blaufärbung) wurden in der Reaktionsflüssigkeit bei der Destillation mit Phosphorsäure geringe Mengen einer Säure erhalten, welche Mercurichlorid zu Mercurchlorid zu reduzieren vermochte (Ameisensäure?).

Bei Anwendung von 2.6 g Nitroso-methylurethan wurden zwischen 250 und 280 ccm Gas bei 15° und 743 mm Druck erhalten. Der Verlauf der Reaktion dürfte hauptsächlich nach den Gleichungen stattgefunden haben:



Daneben dürften auch noch die von von Pechmann¹⁾ bei der Einwirkung von Alkalien auf Nitroso-methylurethan beobachteten drei Nebenreaktionen stattgefunden haben:



Einwirkung von Arsenit auf Diazomethan.

Das zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Diazomethan war hergestellt worden 1. nach E. Zerner²⁾ durch Destillation von 5 ccm Nitroso-methylurethan in 30 ccm Äther und 6 ccm 25-prozentiger methylalkoholischer Kalilauge, 2. nach Staudinger und Kupfer³⁾ aus Hydrazin, alkoholischer Kalilauge und Chloroform.

¹⁾ B. 31, 2641 [1898].

²⁾ loc. cit.

³⁾ B. 45, 505 [1912].

Die gelbe, ätherische Diazomethanlösung wurde mit einer Lösung von 6 g As_2O_3 in 25 ccm ausgekochter Natronlauge (1 + 1) solange bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis die gelbe Lösung fast farblos war, wozu ungefähr 1 Stunde gebraucht wurde. Der entstandene Stickstoff wurde von Zeit zu Zeit abgelassen. Aus der erhaltenen Reaktionsflüssigkeit, welche durch Erwärmen von Äther befreit wurde, konnte kein Arsenat gewonnen werden. Es hat somit keine Einwirkung von Arsenit auf Diazomethan stattgefunden.

Einwirkung von Arsenit auf Diazoessigester.

Der zu den nachstehenden Versuchen verwendete Diazoessigsäureäthylester wurde nach Th. Curtius¹⁾ aus 25 g salzsaurem Glykokoll-ester hergestellt. Der gelbgrüne Diazoessigester, mit einer konzentrierten warmen Arsenitlösung (6 g As_2O_3 in 25 ccm ausgekochter Natronlauge (1 + 1)) geschüttelt, entfärbte sich sofort unter Gasentwicklung, wobei sich die Arsenitlösung anfangs gelbrot, später rotbraun färbte. Außerdem trat der Geruch nach Essigsäureäthylester und nach bitteren Mandeln auf. Cyanwasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Da jedoch die Bildung von Arsenat nicht nachzuweisen war, so hat auch hier keine Einwirkung von Arsenit auf Diazoessigester stattgefunden.

Was aus dem Diazomethan bezw. Diazoessigester geworden ist, wurde nicht untersucht, da es nicht weiter interessierte.

Die Einwirkung von Arsenit wird weiter fortgesetzt.

Weißenburg in Bayern, Januar 1915.

10. R. Stoermer und E. Barthelmes: Zur Kenntnis des Cumaranon und über ein neues N-O-haltiges Ringsystem²⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 8. Januar 1915.)

Vor einer Reihe von Jahren haben R. Stoermer und W. König³⁾ aus dem 2-Aminoderivat des Cumarans⁴⁾ durch salpetrige Säure das

Nitrit des Cumaranol, C_6H_4 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array}$ CH_2 , erhalten, aus dem durch Ver-
CH.O.NO

¹⁾ J. pr. [2] 38, 396 [1888].

²⁾ Auszug aus der Dissertation von Ernst Barthelmes, Rostock 1911.

³⁾ B. 39, 492 [1906].

⁴⁾ Die Bezeichnung des Dihydroderivates des Cumarons als »Cumaran« sowie seiner Ketoabkömmlinge als Cumaranon usw. ist durch eine lange Reihe