

# Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amide der Malonsäure und ihrer Homologen

(I. Abhandlung, I. Teil)

von

**Dr. Florian Ratz.**

Aus dem Institute für medizinische Chemie der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1903.)

Die Bedenken Kolbe's, welche dieser gegen die herrschende Vorstellung über die Konstitution des Harnstoffes und der Malonsäure erhoben hat, veranlaßten Prof. K. B. Hofmann anfangs der Neunzigerjahre zu vergleichenden Untersuchungen, wobei er eine eigentümliche Reaktion beobachtete, welche das Malonamid in wässriger Lösung mit rauchender Salpetersäure gibt. Es zeigte sich nämlich, daß nicht, wie man erwarten durfte, unter Stickstoffentwicklung die Malonsäure rückgebildet, sondern daß das Malonamid zum größten Teile in einen in Wasser schwer löslichen, gut krystallisierenden Körper übergeführt wird.

Da eingehende Untersuchungen auf dem einschlägigen Gebiete nicht vorlagen, nahm ich auf Veranlassung Prof. Hofmann's das Studium dieser Reaktion neuerdings auf und dehnte die Untersuchung zunächst auf die ersten Homologen des Malonamids aus.

Salpetrige Säure wirkt zwar auf Säureamide im allgemeinen nicht in so energischer Weise ein wie auf Alkylamine, immerhin findet aber in den meisten Fällen ziemlich rasch

die Rückbildung der Säure unter Abspaltung des Amidstickstoffes statt.

Es zeigte sich nun, daß die Amidgruppen der Diamide der Malonsäure, Isobernsteinsäure und deren Homologen unter gewissen Bedingungen gegen salpetrige Säure sehr resistent sind, während das Amid der Äthylenbernsteinsäure sich normal verhält. Bei den erstgenannten Körpern ist die Resistenz der Amidgruppe gegen salpetrige Säure mit der Entstehung neuer Stickstoffderivate verbunden, deren relativ rasche Bildungsweise und Schwerlöslichkeit in Wasser wohl die Hauptursache ist, daß nur ein kleiner Anteil der Amide in normaler Weise reagiert.

Die eigentümliche Umsetzung der genannten Diamide mit salpetriger Säure zu neuen Stickstoffderivaten dürfte mit der labilen Bindung der Methylenwasserstoffe der Malonsäure, beziehungsweise mit der tertiären Natur eines der Kohlenstoffatome der alkylierten Malonsäuren zusammenhängen; weiteren Versuchen ist es vorbehalten, diesen Zusammenhang genauer nachzuweisen.

Rücksichtlich der Beständigkeit der Amidgruppen, vollkommen gleiches Verhalten mit der Malonsäure zeigend, unterscheiden sich die alkylierten Malonsäuren wesentlich von der ersteren in Hinsicht der gebildeten Stickstoffderivate: Malonamid liefert ein anscheinend die Nitrogruppe enthaltendes Derivat, die alkylierten Malonamide dagegen Nitrosoderivate.

Ob beim Malonamid tatsächlich der in der aliphatischen Reihe relativ seltene Fall direkter Nitrierung vorliegt, konnte noch nicht endgiltig entschieden werden. Gewisse Tatsachen sprechen wohl dafür, daß dem aus dem Malonamid entstandenen Stickstoffderivate die Konstitution eines symmetrisch gebauten Nitromalonamids zukomme, andererseits wurden im Laufe der Untersuchung Beobachtungen gemacht, die mit dieser Auffassung nicht gut in Übereinstimmung zu bringen sind. Überdies läßt das Hauptargument für dieselbe (die Überführbarkeit des Nitroderivates in Amidomalonsäure durch Kochen der wässrigen Lösung mit Natriumamalgam) immerhin noch andere Strukturverhältnisse als möglich erscheinen.

Die eigentümliche Umwandlung zu einem Isonitrosokörper, welche das genannte Derivat in wässriger Lösung erleidet — eine Beobachtung, die bei Nitrokörpern vereinzelt dastünde —, ließ an der Annahme eines Nitroderivates zweifeln. Auch würde die Auffassung als Nitromalonamid erfordern, daß im nitrierten Produkte die beiden ursprünglichen  $-\text{CONH}_2$ -Gruppen des Malonamids enthalten wären; vergleichende Versuche über die Geschwindigkeit, mit der die Abspaltung der beiden in Form von Amidogruppen angenommenen Stickstoffatome erfolgt, ließen gleichfalls diese Voraussetzung nicht ganz unzweifelhaft erscheinen, wenn man auch einwenden mag, daß unsere Strukturformeln dynamischen Verhältnissen kaum Rechnung tragen. Endlich deuten die Tatsachen, die beim Abbau sowohl des fraglichen Nitrokörpers als auch eines seiner (direkt und auch synthetisch erhaltenen) Umwandlungsprodukte beobachtet wurden, eher auf einen nicht symmetrischen Bau hin. Die glatte Aufspaltbarkeit des fraglichen Nitrokörpers in Cyansäure und einen Rest, welcher alkyliert nicht mehr die Eigenschaften eines Nitrokörpers zeigt, scheint gegen die Annahme der Nitrogruppe, die kräftige Bindung des als Ammoniak eliminierbaren Stickstoffatoms in dem Spaltungskörper, die sich bei kalischer und saurer Verseifung verrät, gegen die Existenz einer  $\text{CONH}_2$ -Gruppe in demselben zu sprechen. Die Schwierigkeiten in der Erklärung dieser Tatsachen bleiben zum Teil auch bestehen, wenn man statt der Nitrogruppe die Existenz einer Isonitrogruppe annimmt. Weitere entscheidende Argumente sind aus der Untersuchung des alkylierten Spaltungskörpers und der Bromsubstitutionsprodukte sowie der Synthese aus Nitroessigsäureester zu erwarten. Um die Publikation der bisherigen Versuche nicht noch weiter zu verzögern, werden diese, soweit sie gediehen sind, hier veröffentlicht.<sup>1</sup>

Die Amide der alkylierten Malonsäuren liefern, wie erwähnt, wesentlich andere Stickstoffderivate. Ihren Bruttoformeln und ihrem Verhalten gegen Phenolschwefelsäure nach

---

<sup>1</sup> Ich beabsichtige, die Untersuchung auch auf die alkylierten Nitromalonamide, welche bis auf ein Derivat, das Dimethylnitromalonamid, noch unbekannt sind, auszudehnen und möchte mir hiemit die Bearbeitung dieses Gebietes vorbehalten.

entsprechen sie echten, in der aliphatischen Reihe so selten beobachteten Nitrosokörpern. Dieses dem Malonamid gegenüber verschiedene Verhalten der Amide der alkylierten Malonsäuren ist gewiß in ihrer tertiären Natur begründet. Die erhaltenen Nitrosoderivate waren glatt in isomere, schwach saure, sehr labile Verbindungen überführbar, die quantitativ in Cyansäure und  $\alpha$ -Isonitrososäureamide spaltbar sind.

Über die Nitrierung der alkylierten Malonamide wird in Abhandlung II berichtet werden.

### I. Einwirkung nitroser Salpetersäure auf Malonamid.

Bildung des Nitromalonamides. Das bei Einwirkung rauchender Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·47 bis 1·50 auf in Wasser gelöstes Malonamid gebildete Produkt wurde als Nitromalonamid erkannt. Die im Vakuum gewichtskonstante Substanz hatte die Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_5O_4N_3$
C .....	24·57	24·48
H .....	3·40	3·43
N .....	29·41	28·63
Mol. Gew. (in Alkohol) .	160	147

Es zeigte sich, daß der gleiche Körper auch durch Einwirkung ausgekochter Salpetersäure auf das in konzentrierter Schwefelsäure suspendierte Amid sowie bei Zusatz wässriger Natriumnitritlösung zur eisgekühlten salzsauren Amidlösung entsteht, während die salpetrigsäurefreie konzentrierte Salpetersäure ohne Einwirkung bleibt. Dagegen vermag absolute Salpetersäure das trockene Amid in den Nitrokörper überzuführen.

Richemann und Orton<sup>1</sup> waren im Jahre 1895 auf gleichem Wege zu diesem Körper gelangt. Die Angaben der Autoren wurden unabhängig von deren Publikation bestätigt gefunden.

Als günstigste Darstellungsart, bei welcher der fragliche Körper in einer Ausbeute bis zu 86% der berechneten Menge

<sup>1</sup> Journ. of Chem. Soc., 1895, I, 1002; Berl. Ber., XXVIII, R. 1053.

erhalten werden kann, wurden folgende Bedingungen ermittelt. Ein Teil Malonamid wird in fünf Teilen Wasser verteilt, auf ungefähr  $10^{\circ}$  abgekühlt, dann werden 8·3 Teile kalter rauchender Salpetersäure (1·47 bis 1·48;  $1\text{ cm}^3 = 11\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normale  $\text{KMnO}_4$ ) in zwei Portionen unter beständigem kräftigen Schwenken und guter Wasserkühlung zugefügt, worauf sich der Körper rasch abzuscheiden beginnt. Nach etwa 15 Minuten ist die Reaktion beendet; man saugt von dem Krystallbrei sehr rasch ab und wäscht ihn mit Wasser und Alkohol, bis keine freie Säure nachzuweisen ist. Der Prozeß muß, ohne daß die Temperatur zu hoch ansteigt, rasch verlaufen, da sich sonst die zersetzende Wirkung der Salpetersäure stärker geltend macht. Eiskühlung verzögert die Reaktion zu sehr und drückt sichtlich die Ausbeute herab.

Das Nitromalonamid hat stark saure Eigenschaften, treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus, bildet gut charakterisierte, einbasische Salze — z. B. das Silbersalz  $^1\text{AgC}_3\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3$ , gefunden mit 42·56% Ag, berechnet 42·48% — läßt sich aber durch Einwirkung von Jodalkyl auf das Silbersalz bei gewöhnlicher Temperatur und bei  $100^{\circ}$  nicht alkylieren. Es tritt wohl allmählich Bildung von Jodsilber ein, jedoch unter Rückbildung des ursprünglichen Nitrokörpers, dessen Identität mit dem Ausgangskörper durch seinen Zersetzungspunkt, die Elementaranalyse (N gefunden 28·67%, berechnet 28·63%) und die Löslichkeitsverhältnisse konstatiert wurde.

Das Nitromalonamid ist genügend resistent, um es aus kochendem Wasser leicht umkrystallisieren zu können; läßt man aber die wässrige Lösung ungefähr eine halbe Stunde kochen, so scheidet sich nach dem Erkalten von dem in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Körper, wie Hofmann zuerst beobachtet hat, nichts mehr ab. Orientierende Versuche zur Untersuchung dieses sich als recht kompliziert erweisenden Vorganges machten es wünschenswert, zur Aufklärung desselben auch die verseifende Wirkung von Alkalien und Säuren zu studieren. Da sich hiebei Bedenken gegen die bisherige Auffassung der Konstitution des Nitromalonamids ergaben,

---

<sup>1</sup> Dasselbe ist weiß und nicht gelb, wie in der Literatur angegeben ist.

wurde die Untersuchung auf eine Reihe weiterer Reaktionen sowohl des Nitromalonamids, als auch seiner Umwandlungs- und Spaltungsprodukte ausgedehnt.

### 1. Verseifung des Nitromalonamids durch Säuren und Alkalien.

Kocht man das Nitromalonamid in wässriger Lösung mit Säuren oder Alkalien, so kann man, ebenso wie beim Malonamid, bei genügend langer Einwirkung zwei Atome Stickstoff vollständig als Ammoniak abspalten. Es zeigt jedoch, wie aus Tabelle II (S. 8.) zu ersehen ist, im Vergleiche zu dem Malonamid eine so bedeutende Widerstandsfähigkeit insbesondere gegen Alkalien, daß man das Vorhandensein der bisher angenommenen  $\text{CONH}_2$ -Gruppen zu bezweifeln und die Abspaltung von Ammoniak nicht als glatten Verseifungsprozeß, sondern als sekundäre Reaktion nach vorausgegangener Umlagerung aufzufassen geneigt wäre. Es sei darauf hingewiesen, daß z. B. das Trinitrosopropan, ein von Pechmann zuerst erhaltener Körper,<sup>1</sup> der auch aus einem anderen Gesichtspunkte zum Vergleich herangezogen wurde (siehe p. 13), mit Kali unter denselben Bedingungen gleichfalls ein Atom Stickstoff, und zwar kaum langsamer in Form von Ammoniak abspaltet als das Nitromalonamid, welche Reaktion nur durch eine vorausgegangene Umlagerung erklärt werden kann.

Um die im Verlaufe der Untersuchung in Betracht gezogenen Körper rücksichtlich ihres Vermögens, mit Säuren und Alkalien Ammoniak abzuspalten, vergleichen zu können, war in erster Linie die Geschwindigkeit, mit welcher diese Reaktion *ceteris paribus* verläuft, maßgebend. Da das Reaktions-tempo, wie vorauszusehen, nicht bloß vom Mengenverhältnisse der reagierenden Substanzen, sondern auch von deren Konzentrationen abhängig ist, mußte bei den Bestimmungen auf konstante Konzentration Rücksicht genommen werden. Außerdem konnte in den meisten Fällen wegen der Trägheit der Reaktion nur bei höherer Temperatur operiert werden.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., XXI, 2991.

Am einfachsten und für die vorliegenden Zwecke hinreichend genau ließen sich diese Bedingungen durch Destillation im Dampfstrom und periodische Bestimmung des ins Destillat übergegangenen Ammoniaks erfüllen. Zur Erhaltung konstanter Konzentration wurde das Destillationsgefäß mit einer Flamme geheizt, die durch einen Vorversuch möglichst genau reguliert war.

Die Methode ließe sich natürlich durch geeignete Modifikationen verfeinern. Es handelte sich aber hier zunächst nur um die Gewinnung orientierender Zahlen und nicht etwa um die Ermittlung von Reaktionskonstanten. Zu letzterem Zwecke wäre ja überdies in jedem einzelnen Falle der Nachweis zu erbringen gewesen, daß sekundäre Reaktionen und Umlagerungen nicht oder nur in untergeordnetem Maß auftreten.<sup>1</sup>

#### a) Verseifung durch Schwefelsäure.

Zur Verseifung wurde eine Lösung von einem Molekül Nitromalonamid in 49 l Wasser mit 50/2 Molekülen  $H_2SO_4$  im Dampfstrom eine bestimmte Zeit erhitzt, sodann mit 70 Molekülen KOH übersättigt, das gebildete Ammoniak im Dampfstrom abgetrieben und periodisch titriert. Da zum vollständigen Übertreiben des gebildeten Ammoniaks eine gewisse Zeit erforderlich ist, innerhalb welcher sich aber auch schon die verseifende Wirkung des Alkalis auf den unverseiften Anteil geltend macht, konnten für die der sauren Verseifung entsprechenden Stickstoffmengen nur genäherte Werte durch geeignete Extrapolation ermittelt werden. Aus der folgenden Tabelle ist ersichtlich, daß unter den gegebenen Bedingungen die einem Atom entsprechende Stickstoffmenge nach etwa 50 Minuten dauernder Einwirkung, der gesamte Amidstickstoff aber erst nach ungefähr 200 Minuten abgespalten wird.

---

<sup>1</sup> Solche wurden in der Tat in mehreren Fällen konstatiert. Einige Fälle glatter Verseifung, bei welchen die Kenntnis der genauen Reaktionskonstanten von besonderem Interesse wäre, werden Gegenstand einer speziellen Untersuchung sein.

Tabelle I.

	Mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> erhitzt, Minuten				
	30	60	90	135	180
	N im Destillat, 1 Atom = 100				
Hierauf mit KOH destilliert:					
5 Minuten.....	67·4	115·2	146·8	178·4	196·3
10 » .....	73·0	120·0	149·7	180·8	198·2
15 » .....	78·4	123·1	153·0	182·7	199·5
20 » .....	83·1	125·7	155·3	184·5	200·2
30 » .....	90·6	130·6	159·1	187·3	201·4
Für die saure Verseifung extrapolierte Werte .....	66·2	115·6	146·9	177·9	197·6

## b) Verseifung durch Kali.

Diese wurde an dem Nitromalonamid und Malonamid in gleicher Weise durchgeführt. Es wurde ein Molekül Nitromalonamid mit 79 Molekülen KOH in 66 l Wasser wie vorbeschrieben destilliert. Aus Tabelle II ist ersichtlich, daß nach 7 Minuten langer Einwirkung vom Malonamid schon 85%, dagegen vom Nitromalonamid erst 5% des Amidstickstoffes abgegeben werden. Die einer Amidogruppe entsprechende Menge wird bei letzterem erst nach zirka 90 Minuten verseift, während selbst nach 300 Minuten langer Destillationsdauer noch nicht der ganze Amidstickstoff abgespalten ist.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Über die mit der kalischen Verseifung verbundene Spaltung siehe im zweiten Teile der ersten Abhandlung: Einwirkung von Ammoniak auf das Nitromalonamid.

Tabelle II.

Abgespaltener N; 1 Atom = 100				
Destillations- dauer in Minuten	Malonamid	Nitromalon- amid	Destillations- dauer in Minuten	Nitromalon- amid
7	169	10	100	108
14	189	20	140	130
20	193	—	180	147
30	—	40	220	161
40	196	—	260	171
60	198	73	300	180
80	—	95		

## 2. Einwirkung von Wasser bei 100°.

Wie oben erwähnt, verliert eine siedend konzentrierte, wässrige Lösung des Nitrokörpers bei andauerndem Kochen ( $\frac{1}{2}$  Stunde) vollständig ihre Krystallisationsfähigkeit. Die nächstliegende Vermutung, daß dieser Erscheinung eine verseifende Wirkung des Wassers zugrunde liege, war zwar bei der großen Resistenz des Körpers gegenüber Säuren und Alkalien wenig wahrscheinlich, wurde aber durch weitere Versuche zum Teile bestätigt. Die Wirkung des Wassers beschränkt sich jedoch durchaus nicht auf die Verseifung; sie ist vielmehr bedeutend komplizierter und führt auch zur Bildung neuer Derivate, zum Teil unter Schonung der verseifbaren Stickstoffatome. Endlich deutet das beobachtete Auftreten von Kohlensäure und Cyanwasserstoff auf teilweise vollständige Zersetzung hin. Ob sich unter den Zersetzungsprodukten auch Stickstoff oder Stickoxydul vorfindet, konnte mangels geeigneter Apparate nicht konstatiert werden. Es war nur die Feststellung möglich, daß zwei Atome Stickstoff auch nach längerer Einwirkung von Wasser bei 100° noch als Ammoniak eliminierbar sind.

a) Verseifende Wirkung. Zur quantitativen Ermittlung derselben wurde ähnlich verfahren wie bei der Untersuchung

der Verseifung durch Säuren und Alkalien. Es wurde ein Molekül in 49 l gelöst, im Dampfströme destilliert und das Ammoniak mit Kali abgetrieben. Die bei der Verseifung durch Säuren angestellten Erwägungen gelten auch hier; es mußte daher die verseifte Stickstoffmenge durch geeignete Extrapolation berechnet werden. Wie aus den Zahlen der Tabelle III ersichtlich ist, werden durch die Einwirkung strömenden Wasserdampfes (die Dauer der Einwirkung betrug 96 Minuten) ungefähr 35 % der zwei Atomen entsprechenden Stickstoffmenge durch Kali leicht als Ammoniak abgespalten. Die verseifende Wirkung reinen Wassers ist somit an und für sich sehr träge, in Hinsicht auf die große Resistenz des Nitromalonamids gegen verdünnte Säuren und Alkalien aber doch relativ groß. Auf gleiche Einwirkungsdauer (96 Minuten) bezogen, verseift normale  $H_2SO_4$  nur ungefähr die doppelte, 1·2 normale KOH in den S. 7 und 8 angeführten relativen Konzentrationen nur etwa die anderthalbfache Menge des Nitrokörpers als reines Wasser.

Tabelle III.

Dauer der Destillation mit KOH in Minuten	Abgespaltener N, 1 Atom = 100
5	69·7
10	76·3
15	81·7
20	86·2
30	94·3

Hieraus wurde durch Extrapolation als Wert der Verseifung durch Wasser 69·1 berechnet.

Es war auch von Interesse, zu ermitteln, wie viel in Form von Ammoniak abspaltbarer Stickstoff sich nach der Einwirkung des Wassers noch vorfindet. Zu diesem Zwecke wurde nach vorausgegangener Destillation im Dampfströme (123 Minuten) mit Schwefelsäure komplet verseift und hierauf das Ammoniak mit Kali abgetrieben. Die Konzentrationsverhältnisse wurden den früheren Versuchen entsprechend gewählt.

Es fanden sich nun im Destillationsrückstande nur mehr etwa 80% des ursprünglich vorhandenen, verseifbaren Stickstoffes (2 Atome). Bei näherer Verfolgung des Gegenstandes zeigte es sich aber, daß ins Destillat eine mit den Wasserdämpfen flüchtige Substanz übergeht, die in Form von  $\text{NH}_3$  leicht abspaltbaren Stickstoff enthält. Ohne das darauf bezügliche Zahlenmaterial mehrerer gut übereinstimmender Versuche anzuführen, sei nur erwähnt, daß die Summe des im Rückstande und Destillat vorgefundenen verseifbaren Stickstoffes etwa 96% des ursprünglichen ausmacht. Hieraus ist zu schließen, daß die beiden verseifbaren Stickstoffatome des Nitromalonamids durch Wasser bei  $100^\circ$ , wenn überhaupt, so fast nur im Sinne einer verseifenden Wirkung angegriffen werden. Ein Teil dieses Stickstoffes erscheint in Form eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Körpers. Die Natur desselben wurde vorläufig noch nicht ermittelt.

Infolge der verseifenden Wirkung des Wassers wird auch noch unverändertes Nitromalonamid dadurch der Krystallisation entzogen, daß die Verseifung zur Bildung von wasserlöslichem Ammoniumsalze Anlaß gibt. Dampft man nämlich eine durch eine halbe Stunde gekochte wässrige Lösung (1:50) im Wasserbade ein, wozu 2 Stunden erforderlich waren, so gibt die stark konzentrierte Lösung nach dem Impfen mit Nitromalonamid keine Ausscheidung, scheidet aber auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure eine reichliche Krystallisation aus. Der ausgeschiedene Körper ist seinem Zersetzungspunkte, seiner Zusammensetzung (3·72% H, 25·12% C, 29·66% N) und seinen Löslichkeitseigenschaften nach identisch mit Nitromalonamid. Da die Möglichkeit einer anderweitigen Salzbildung ausgeschlossen ist, so kann dasselbe nur in Form des Ammoniumsalzes in Lösung vorhanden gewesen sein.

Aber auch unter Berücksichtigung dieser indirekten Wirkung ist die Verseifung mit Wasser doch so langsam, daß auf sie allein die früher erwähnte mangelnde Krystallisationsfähigkeit durchaus nicht zurückgeführt werden kann; auch die auf tiefergreifende Zersetzungen deutenden Reaktionsprodukte treten nur in so geringer Menge auf, daß sie für die Erklärung kaum in Betracht kommen. So z. B. werden von Blausäure

nach 35 Minuten langem Kochen erst 0·25 % abgespalten. Es wird vielmehr ein größerer Anteil des Nitromalonamids, ohne der Verseifung oder tiefergehenden Zersetzungen zu unterliegen, in neue wasserlösliche Derivate überführt.

b) Umwandlungsprodukte. Vor Isolierung der Umwandlungsprodukte wurde zunächst die Zeit ermittelt, welche zur vollständigen Umwandlung des Nitromalonamids erforderlich ist. Es zeigte sich, daß hiezu  $1\frac{1}{2}$  stündiges Kochen genügt. Es wurden nun immer ein Teil desselben mit 50 Teilen Wasser  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden lang gekocht, hierauf durch Verteilung auf mehrere Schalen möglichst rasch etwa innerhalb  $2\frac{1}{2}$  Stunden im Wasserbade eingeeengt und in der Kälte einige Stunden stehen gelassen. Es scheidet sich hierbei eine geringe Menge eines bräunlichgelben Körpers in mikroskopischen harnsäureähnlichen Drusen ab (das Derivat *B*, siehe S. 60). Die Mutterlauge bildet eine sirupöse, rötlichgelbe Flüssigkeit, die lebhaft nach Blausäure riecht und aus welcher weder durch Fällung mit Alkohol, noch durch Eindunsten im Vakuum eine analysenfähige Substanz erhalten werden konnte; sie gibt aber mit Kupfer-, Blei- und Silberacetat schwerlösliche Fällungen. Zur Isolierung dieses weiteren Umwandlungsproduktes (des Körpers *A*) wurde die wässrige Mutterlauge mit Kupferacetatlösung in geringem Überschusse gefällt, der grüne Niederschlag abgesaugt, gewaschen, in Wasser aufgeschlämmt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrierte, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit erstarrte nach sehr starkem Einengen zu einem Krystallbrei. Die durch Absaugen getrennten Krystalle schmolzen unter Zersetzung bei  $171^{\circ}$ ; ihre Mutterlauge lieferte nach starkem Einengen eine neuerliche Krystallisation des gleichen Körpers: des Derivates *A*.

Über die Versuche, aus der Mutterlauge der vorläufig mit *A* und *B* bezeichneten Umwandlungsprodukte noch weitere Derivate zu isolieren, siehe S. 67.

## Untersuchung des Derivates A.

### Eigenschaften.

Das Derivat *A* bildet in Wasser, Methyl-, Äthylalkohol und Aceton leicht-, in Äther, Benzol und Chloroform schwerlösliche,

schwach gelblich gefärbte Nadeln, die ziemlich scharf bei 171 bis 172° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Seine wässrige Lösung gibt mit Metallsalzen der Mineralsäuren keine Fällungen, wohl aber mit den Acetaten, verhält sich also als schwache Säure. Die Kupferverbindung ist, wie oben erwähnt, grün (mikroskopische Nadeln), die Silberverbindung lebhaft eigelb, aus verdünnten Lösungen in konzentrisch gruppierten, grünlichgelben Nadeln sich ausscheidend, die Bleiverbindung weiß, amorph, im Überschusse von Bleiacetat löslich.

Der Körper behält im Vakuum konstantes Gewicht und gibt bei der Analyse Zahlen, die der einfachsten Formel  $C_3H_5O_3N_3$  gut entsprechen.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_5O_3N_3$
C .....	27·93	27·48
H .....	3·96	3·72
N .....	32·15	32·06
Mol. Gew. (in Wasser) ..	137	131

Die Silberverbindung, welche sich beim Erhitzen sehr rasch zersetzt, bleibt im Vakuum auch gewichtskonstant. Ihr Silbergehalt entspricht vollständig dem eines einbasischen Salzes der Formel  $AgC_3H_4O_3N_3$ .

	Gefunden	Berechnet für $AgC_3H_4O_3N_3$
Ag .....	45·37	45·34

Im Derivat *A* scheint somit eine einbasische Säure der Formel  $C_3H_5N_3O_3$  vorzuliegen.

Die bisher beschriebenen Körper dieser Zusammensetzung weichen in ihren Eigenschaften wesentlich von denen des Derivates *A* ab, bis auf das Trinitrosopropan (l. c.), welches Pechmann aus Dinitrosoacetone erhalten hat. Sowohl der Zersetzungspunkt (171°) als auch die sonstigen allerdings etwas knapp beschriebenen Eigenschaften ließen eine Identität beider Körper als möglich erscheinen. Durch die Güte des seither verstorbenen Autors kam ich in den Besitz des Originalpräparates und konnte eine Vergleichung vornehmen. Die darauf bezüglichen Versuche, die in einem Punkte eine

Korrektur der Originalangaben nötig machen, werden anhangsweise in der zweiten Abhandlung mitgeteilt. Hier sei nur erwähnt, daß unser Derivat *A* mit dem Pechmann'schen Körper nicht identisch ist, allerdings aber in mehrfacher Beziehung ein ähnliches Verhalten zeigt.

Von seiner Muttersubstanz unterscheidet sich nach der Bruttoformel das Derivat *A* nur durch ein Minus von einem Atom Sauerstoff. Man konnte annehmen, daß an seiner Bildung ein Reduktionsprozeß beteiligt sei. Da es nicht ausgeschlossen war, daß der zur vorbeschriebenen Isolierung verwendete Schwefelwasserstoff einen solchen reduzierenden Einfluß ausübte, war der Nachweis zu liefern, daß sich das Derivat *A* auch schon im ursprünglichen Reaktionsprodukte vorfindet. Der Versuch, die Verwendung des Schwefelwasserstoffes durch Umsetzung des Blei- oder Barytniederschlag mit Schwefelsäure, respektive Kohlensäure zu umgehen, hatte nicht den gewünschten Erfolg; es wurde daher die Fraktionierung des Reaktionsproduktes mit Kupferacetat und die Analyse der (4) Fraktionen gewählt. Mit Ausnahme einer kleinen Vorfraktion, die einen erheblich niederen Kupfergehalt aufwies, zeigten die Fraktionen gleiche Zusammensetzung, entsprechend der Formel  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , und gaben auch die für das Derivat *A* als charakteristisch gefundene Reaktion mit Ferrosalzen.

	Fraktion			
	I	II	III	IV
Cu O . . . . .	23·25	23·50	24·01	24·17
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	5·17	—
N . . . . .	—	—	26·54	—
	Berechnet für			
	$(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3)_2\text{Cu}$		$(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	
Cu O . . . . .	24·54		—	
H <sub>2</sub> O . . . . .	—		5·27	
N . . . . .	26·03		—	

Daraus ist zu schließen, daß der zur Isolierung benützte Schwefelwasserstoff keinen Einfluß auf die Bildung des

Derivates *A* hat und dieses gewiß schon im Reaktionsprodukte selbst enthalten ist.

Die geringe Ausbeute an dem Derivat *A* (nur etwa 16% des Ausgangsmaterials) sowie die Schwierigkeit, seine Bildungsweise aus dem Nitromalonamid zu erklären, ließen anfänglich auch bezweifeln, ob es überhaupt dem Nitromalonamid und nicht vielleicht einer Verunreinigung desselben entstammt. Zur Ermittlung dessen wurde eine größere Menge des in Verwendung gekommenen Materials einer fraktionierten Krystallisation aus 50% Alkohol unterzogen. Es erwies sich hiebei als vollständig einheitlicher Körper, so daß das Derivat *A* zweifellos dem Nitromalonamid entstammen muß. Seine geringe Ausbeute dürfte zum Teile darin begründet sein, daß bei der unvermeidlichen starken Einengung der ursprünglich sehr verdünnten Reaktionsflüssigkeit ein rascherer Zerfall desselben eintritt. Lebhaftere Entwicklung von Blausäure (einem Zersetzungsprodukte des Derivates *A* beim Kochen seiner wässrigen Lösung) läßt schließen, daß ursprünglich wohl eine erheblich größere Mengen desselben gebildet wurde. Es ist daher als Hauptumwandlungsprodukt des Nitromalonamids und nach seinem Verhalten bei der Oxydation als ein primäres Reaktionsprodukt aufzufassen (siehe S. 113).

### Chemische Charakteristik.

Mit seiner Muttersubstanz weist das Derivat *A* eine Reihe gemeinsamer Züge auf, zeigt aber in einigen Punkten wesentliche Unterschiede.

*a)* Beide Körper sind einbasische Säuren; das Derivat *A* aber eine viel schwächere Säure, da es nicht, wie das Nitromalonamid aus Carbonaten Kohlensäure austreibt und wohl mit Acetaten, aber nicht mit mineralsauren Metallsalzen Fällungen gibt.

*b)* Alkalien vermögen in beiden Körpern zwei Atome Stickstoff in Form von  $\text{NH}_3$  abzuspalten. Während aber im Nitromalonamid beide abspaltbaren Stickstoffatome schwierig und hievon, wie im zweiten Teil ausgeführt wird, das eine nur indirekt als Ammoniak eliminierbar ist, gelingt es beim Derivat *A* ein Atom Stickstoff wesentlich leichter abzuspalten, als das andere. Die für die Verseifung mit Kali ermittelten Zahlen sind

gemeinsam mit den Verseifungswerten des synthetischen Produktes angegeben (siehe S. 79). Aus denselben ist zu entnehmen, daß die einem Atom Stickstoff entsprechende Menge schon nach etwa 18 Minuten, beim Nitrokörper dagegen erst nach ungefähr 90 Minuten abgespalten wird. Das zweite abspaltbare Atom Stickstoff ist allerdings auch beim Derivat *A* sehr resistent, ohne jedoch vorher der beim Nitromalonamid beobachteten Umlagerung zu unterliegen.

*c)* In dem Verhalten gegen Säuren zeigen aber beide Körper einen wesentlichen Unterschied. Es werden zwar auch beim Derivat *A* zwei Atome Stickstoff vollständig als Ammoniak abgespalten, gleichzeitig aber das dritte in Form von Blausäure eliminiert, während bei der gleichen Verseifung des Nitromalonamids Blausäure kaum in Spuren nachweisbar ist. Dieses eigentümliche Verhalten ist auch für die Konstitutionsbestimmung von Bedeutung. Um die Abspaltung von Blausäure quantitativ zu verfolgen, wurde in ähnlicher Weise wie bei den Verseifungsversuchen vorgegangen. Es wurde ein Molekül mit  $50/2$  Molekülen  $H_2SO_4$  in 48 l gelöst, im Dampfstrom destilliert und im periodisch aufgefangenen Destillat die Blausäure titriert. In der folgenden Tabelle sind zum Vergleiche auch die entsprechenden Werte des Methylderivates von *A* angegeben.

Tabelle IV.

Destillationsdauer in Minuten	Als CNH eliminiertes N; 1 Atom N = 100 gesetzt	
	Derivat <i>A</i>	Methylderivat
20	7·6	3·8
40	32·0	15·9
60	49·5	30·0
80	61·9	42·5
100	69·8	53·2
140	77·8	65·9
180	81·7	74·3
220	—	78·7
250	—	81·1

Der Destillationsrückstand wurde hierauf mit 70 Molekülen KOH übersättigt, das  $\text{NH}_3$  übergetrieben und periodisch bestimmt. Es wurden die in nachstehender Tabelle verzeichneten Werte gefunden.

Tabelle V.

Destillationsdauer in Minuten	Als $\text{NH}_3$ eliminierter N; 1 Atom N = 100 gesetzt	
	Derivat A	Methylderivat
7	191·7	188·5
17	196·1	191·7
27	197·1	194·1
37	197·8	195·7

d) Jodalkyle wirken auf die Silberverbindung des Nitromalonamids bei gewöhnlicher und höherer Temperatur nicht im Sinne einer Alkylierung ein, sondern es wird Nitromalonamid rückgebildet (siehe p. 59). Dagegen setzt sich die Silberverbindung des Derivates A mit Methyl- und Äthyljodid glatt unter Bildung indifferenten Alkylderivate um.

e) Es wurde auch eine sehr empfindliche und charakteristische Reaktion des Derivates A aufgefunden, durch welche es sich sowohl vom Nitromalonamid als auch von Körpern ihm ähnlicher Konstitution unterscheidet. Kurze Zeit mit metallischem Eisen, am besten mit Eisenpulver in Berührung, nimmt die wässrige Lösung des Körpers eine intensiv blauviolette Färbung an. Mit Zinkstaub behandelt, tritt diese Färbung nicht ein, wohl ruft aber in dieser farblosen Lösung ein Ferrosalz die gleiche Färbung hervor. Die wässrige Lösung des freien Derivates A färbt sich mit Ferrosalzen nur schwach rötlich-braun, setzt man aber zuerst etwas Natriumacetat, dann tropfenweise sehr verdünnte Ferrosalzlösung zu, so erscheint sofort die violette Färbung, die auf Zusatz von mehr Ferrosalz wieder verschwindet. Am reinsten erhält man den betreffenden charakteristischen Körper durch Umsetzung der Silberverbindung

des Derivates *A* mit einer unzureichenden Menge Eisenchlorürlösung. Nach alldem ist die blauviolette Verbindung nicht etwa ein Reduktionsprodukt, sondern das allerdings sehr labile Ferrosalz des Derivates *A*. In wässriger Lösung dissoziiert es sich so leicht, daß schon schwaches Erwärmen derselben genügt, um die Färbung zum Verschwinden zu bringen, die nach dem Erkalten wieder erscheint. Durch längeres Erhitzen der Lösung wird die Verbindung zerstört. Geringe Spuren von Alkali oder Säure heben gleichfalls die Färbung auf, die in dieser Hinsicht beinahe die Empfindlichkeit eines guten Indikators hat (vgl. auch S. 81 und 99).

### Alkylierte Derivate.

a) Methylderivat. Die Silberverbindung des Derivates *A* setzt sich mit Jodalkylen glatt zu Alkylderivaten um. Um die Verwendung von Silberacetat bei der Herstellung der Silberverbindung zu umgehen, fällt man vorteilhaft mit der berechneten Menge Silbernitrat und ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Natriumacetat. Auf Zusatz des Silbernitrats fällt eine durch Umkrystallisieren des Derivates *A* schwer zu entfernende Verunreinigung desselben in Form eines rötlichbraunen Körpers aus; man filtriert von demselben ab und fällt hierauf mit Natriumacetat. Die gut gewaschene, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Silberverbindung wird in absolutem Alkohol suspendiert und mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Nach 24stündigem Stehen im Dunkeln ist die Umsetzung vollendet. Man saugt vom Jodsilber ab und läßt im Vakuum eindunsten. Der krystallinische Rückstand wird aus Chloroform oder bei größeren Mengen aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Der Körper schmilzt glatt bei  $143^{\circ}$ , ist in Wasser und Methylalkohol leicht, in Äthylalkohol etwas schwerer, in Chloroform schwer, in Äther und Benzol sehr schwer löslich. Die aus absolutem Alkohol umkrystallisierte Substanz änderte im Vakuum über Schwefelsäure ihr Gewicht nicht und gab bei der Analyse Zahlen, die dem Monomethylderivat entsprechen:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_3N_3(CH_3)$
C.....	33·62	33·07
H.....	4·95	4·87

Ein sehr bemerkenswertes Verhalten zeigt dieses Methyl-derivat bei der Spaltung mit Alkalien. Man hätte vermuten können, daß es sich in dieser Hinsicht gleich resistent oder eher resistenter erweisen werde als das Derivat *A*. Nun werden aber unter völlig gleichen Bedingungen beim alkylierten Produkte zwei Atome Stickstoff ungemein rasch und fast mit derselben Geschwindigkeit abgespalten wie beim Malonamid (vgl. Tabelle VI und Tabelle II), während beim Derivat *A* das erste Atom erst nach etwa 19, das zweite schätzungsweise erst nach 150 bis 180 Minuten langer Einwirkung abgespalten wird (vgl. Tabelle VII, p. 79). Diese Eigentümlichkeit ist bei der Konstitutionsbestimmung der hier in Betracht gezogenen Körper jedenfalls zu berücksichtigen. Über die Abhängigkeit der Verseifung von relativer und absoluter Konzentration siehe S. 106. Hier mögen nur die Daten für das Konzentrationsverhältnis von einem Moleküle Methylderivat und 79 Molekülen KOH in 66 l Wasser folgen.

Tabelle VI.

Destillationsdauer in Minuten	Als $NH_3$ abgespaltener N, 1 Atom = 100
6	167·4
16	190·0
36	194·5
60	197·0
90	199·9

Gegen Säuren verhält sich das alkylierte Produkt so wie das Derivat *A* selbst: es werden zwei Atome Stickstoff als

Ammoniak, das dritte als Blausäure abgespalten. Die Abspaltung der letzteren ist ein wenig, aber nicht wesentlich langsamer als beim Derivat *A*. Die Zahlendaten sind der Tabelle IV, p. 70, zu entnehmen.

Es sei noch erwähnt, daß auch das wiederholt aus Alkohol umkrystallisierte Methylderivat sehr deutlich die Ferroreaktion der Muttersubstanz liefert. Doch scheint dies nur von schwer zu beseitigenden, beigemengten Spuren des Derivates *A* selbst herzurühren, da eine aus Wasser umkrystallisierte Probe die Reaktion wesentlich schwächer, der Äthyläther von *A* sie überhaupt nicht zeigt. Bei der kolossalen Empfindlichkeit der Reaktion sind schon sehr geringe Spuren des Derivates *A* dieselbe hervorzurufen imstande.

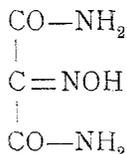
b) Das Äthylderivat wird durch Umsetzung der Silberverbindung des Derivates *A* mit Jodäthyl in absolut alkoholischer Lösung erhalten und ähnelt vollkommen dem Methylderivat; es ist wie dieses in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwieriger, in Chloroform, Äther und Benzol sehr schwierig löslich. Die Löslichkeit in Alkohol ist etwas geringer als die des Methyläthers. Der Schmelzpunkt des aus Wasser umkrystallisierten Produktes liegt bei 148°, ist also höher als der des Methylderivates (vgl. S. 81). Mit Ferrosalzen gibt das Äthylderivat, wie schon erwähnt, keine Reaktion.

Die Analyse des im Vakuum gewichtskonstanten Körpers ergab Zahlen, die einem Monoäthylderivat entsprechen.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_3N_3(C_2H_5)$
N .....	26·66	26·47
Mol. Gew. (in Alkohol.	179·7	159

### Konstitution und Synthese des Derivates *A*.

Konstitution. Faßt man die Stammsubstanz des Derivates *A*, wie bisher angenommen, als Nitromalonamid auf, wodurch in der Tat eine Reihe von Eigenschaften zum Ausdrucke kommen, so liegt es nahe, das Derivat *A* selbst als Isonitrosoderivat des Malonamids



aufzufassen. Die Möglichkeit, gleichzeitig zwei Atome Stickstoff als Ammoniak und ein Atom Stickstoff als Cyanwasserstoff abzuspalten, sowie der Charakter einer einbasischen Säure, der dem Körper eigen ist, wird dadurch zum Ausdrucke gebracht. Auch stünde mit dieser Konstitutionsformel die Synthese im Einklange, die geradezu unter deren Zugrundelegung gelungen ist. Diesem Umstande sei aber keine entscheidende Beweiskraft für diese Auffassung beigemessen, welche nicht als endgiltig zu betrachten ist, da sie gewisse Erscheinungen, wie das verschiedene Verhalten der beiden Stickstoffatome bei der alkalischen Spaltung und die Beziehung des Derivates *A* zu seinen um vieles leichter verseifbaren Alkylderivaten nicht zum Ausdruck zu bringen vermag. Ähnliche Einwände sind gegen die bisher angenommene Konstitutionsformel des Nitromalonamids zu erheben, weil sie weder der großen Resistenz der als Ammoniak abspaltbaren Stickstoffatome noch der Beziehung zum Derivate *A* und der eigentümlichen Aufspaltung mit Alkalien (siehe zweiter Teil) Rechnung trägt.

Synthese. Unter Zugrundelegung der Konstitution eines Isonitrosomalonamids für das Derivat *A* wurden einige synthetische Versuche gemacht, um zu letzterem zu gelangen. Über die resultatlos verlaufenen Versuche soll anhangsweise insoweit berichtet werden, als sie andere sonst bemerkenswerte Ergebnisse lieferten (siehe Abhandlung II). Im folgenden sei das Verfahren näher beschrieben, welches schließlich zum Ziele führte.

Als Ausgangskörper diente der Nitrosomalonester, den Conrad und Bischoff<sup>1</sup> durch Einwirkung von salpetriger Säure (aus  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{HNO}_3$  vom spezifischen Gewichte 1.33) auf Natriummalonester in absolut alkoholischer Lösung bis zum Eintritte neutraler Reaktion erhalten haben. Die von den

<sup>1</sup> Liebig's Annalen, 209, S. 211.

Autoren angegebene maximale Ausbeute von 50% konnte dadurch wesentlich erhöht werden, daß man das Gas langsam und unter Eiskühlung einwirken ließ. Es zeigte sich auch, daß ein Teil des Esters beim Ausschütteln mit Äther als Natriumsalz in der gelb gefärbten, wässrigen Lösung zurückbleibt, dieser jedoch nach dem Ansäuern mit Salpetersäure leicht entzogen werden kann. Auf diese Weise konnte die Ausbeute auf 90 bis 95% des Gewichtes des angewandten Malonesters gebracht werden.

Man erhitzt den über Schwefelsäure und Kalk im Vakuum getrockneten Nitromalonester mit der zwei- bis dreifachen Menge absoluten Alkohols, der bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak vollständig gesättigt ist, in geschlossenem Rohre durch  $2\frac{1}{2}$  bis  $3\frac{1}{2}$  Stunden auf 95 bis 100°. Es scheiden sich schon während des Erhitzens große Mengen konzentrisch gruppiertes, gelber, prismatischer Nadeln ab. Längeres Erhitzen sowie größere Mengen alkoholischen Ammoniaks vermehren die Ausbeute nicht mehr wesentlich. Die nach mehrstündigem Stehen in der Kälte abgesaugten und mit Alkohol gewaschenen Krystalle erwiesen sich in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer, in Äther nicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt der Körper unter Aufschäumen und lebhafter Ammoniakentwicklung, später tritt deutlicher Blausäuregeruch und Verkohlung auf. Mit Ferrosalzen liefert die wässrige Lösung direkt die für das Derivat *A* charakteristisch befundene Blauviolettffärbung. Der Körper läßt sich am besten aus 70% igem Alkohol umkrystallisieren. Sein anfänglicher Zersetzungspunkt von 167° steigt hiebei auf 168°. Die Elementaranalyse des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Körpers liefert Zahlen, die in Anbetracht seiner nicht sehr großen Beständigkeit (der Körper gibt leicht Ammoniak ab) befriedigend zu einem Ammoniumsalze des Nitrosomalonamids stimmen.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_3(\text{NH}_4)$
C . . . . .	25·06	24·29
H . . . . .	5·14	5·47
N . . . . .	37·58	37·90

Die Ausbeute schwankt je nach der Trockenheit des angewandten Nitrosomalonesters um 65% der berechneten Menge. Die ursprüngliche Mutterlauge läßt beim Stehen zwar kein Ammoniumsalz mehr ausfallen; ungefähr nach einem Monat aber beginnen sich lange, farblose, prismatische Kristalle abzuscheiden, die als Malonamid identifiziert wurden. Obwohl nach den Analysen von Conrad und Bischoff<sup>1</sup> l. c. der auf obige Weise dargestellte Nitrosoester höchstens Spuren von Malonester enthalten kann, während bei der Amidierung nicht unerhebliche Mengen von Malonamid isoliert wurden, so möge die Frage, ob der Nitrosoester mit Ammoniak partiell unter Rückbildung von Malonester, beziehungsweise Malonamid zu reagieren vermag, doch noch offen bleiben.<sup>2</sup>

Versetzt man die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat, so fällt nahezu quantitativ das schwerlösliche gelbe Silbersalz in den beim Derivate A (S. 13) beschriebenen gelben mikroskopischen Nadeln aus. Es läßt sich aus siedendem Wasser unzersetzt umkrystallisieren, wobei es in charakteristischen grashalmähnlichen Formen abgeschieden wird.

Die Analyse des direkt gefällten, im Vakuum gewichtskonstanten Körpers ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_3N_3Ag$
C . . . . .	15·36	15·11
H . . . . .	1·74	1·70
Ag . . . . .	44·97	45·34

Mit Ferrochlorid oder etwas Chlornatrium und Ferrosulfat geben selbst sehr geringe Spuren des Salzes in wässriger Suspension die für das Derivat A charakteristische tiefblauviolette Färbung.

<sup>1</sup> Gefunden 6·03% N, 44·27% C; berechnet 5·82% N, 44·44% C.

<sup>2</sup> Gegen wässriges Ammoniak ist das Isonitrosomalonamid auch beim Erhitzen in geschlossenem Rohre auf 100° beständig; dagegen wurden durch Einwirkung wässrigen Ammoniaks auf Nitrosoester noch erheblich größere Mengen Malonamids gebildet als durch alkoholisches Ammoniak (siehe die anhangsweise erwähnten Versuche).

### Identifizierung mit dem synthetischen Isonitrosomalonamid.

Nach allen diesen Beobachtungen war das synthetische Produkt mit dem aus dem Nitromalonamid erhaltenen Derivate *A* identisch. Eine genauere Identifizierung beider Körper wurde noch auf folgendem Wege erzielt:

a) Aus dem synthetischen Silbersalze wurde der freie Isonitrosokörper isoliert, indem man zu der fein zerriebenen, im Wasser aufgeschlämmten Substanz allmählich etwas weniger als die berechnete Menge Normalsalzsäure zutropfte, hierauf zur Abscheidung des fein verteilten Chlorsilbers einige Minuten am Wasserbade digerierte und die abgesaugte Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure einengte. Die abgesaugten, mit etwas Wasser und Alkohol gewaschenen Krystalle zeigten einen Zersetzungspunkt von  $174\frac{1}{2}^{\circ}$  bis  $175^{\circ}$ , der nach dem Umkrystallisieren aus 70prozentigem Alkohol auf  $175\frac{1}{2}^{\circ}$  stieg. Derselbe ist wohl etwas von der Art des Erhitzens abhängig, er kann jedoch, wenn die Bestimmungen gleichzeitig ausgeführt werden, recht gut als Vergleichskriterium dienen. Der Zersetzungspunkt des synthetischen Körpers lag somit um etwa  $4^{\circ}$  höher als der der reinsten, aus dem Nitromalonamid erhaltenen Fraktion. Es wurde nun untersucht, ob durch deren weitere Reinigung eine Erhöhung ihres Zersetzungspunktes erfolge. Aus 80prozentigem Alkohol umkrystallisiert wurde sie in sehr gut ausgebildeten, schwach gelbbräunlich gefärbten Nadeln erhalten; auch aus der konzentrierten Mutterlauge schied sich der Körper in schön ausgebildeten, noch heller gefärbten Krystallen ab. Die Differenz in den Zersetzungspunkten blieb aber fast die gleiche. Es wurde daher eine bessere Reinigung durch das Silbersalz versucht und zu dem Zwecke obige Krystallisation in wässriger Lösung mit Silbernitrat versetzt, von einem hierbei ausfallenden rötlichen Niederschlag abgesaugt und das Filtrat mit Natriumacetat gefällt. Das gewaschene Silbersalz mit Salzsäure wie oben beschrieben zerlegt, lieferte ein Produkt vom Zersetzungspunkte  $173$  bis  $174^{\circ}$ . Der kleine Unterschied in der Zersetzungstemperatur dürfte somit tatsächlich durch geringe Verunreinigung hervorgerufen werden; die beim letzten Produkte noch auftretende

Differenz von  $1\frac{1}{2}$  bis  $2^\circ$  wäre durch nochmalige Reinigung über das Silbersalz voraussichtlich zu beseitigen gewesen.

*b*) Als weiteres Mittel zur Identitätsprüfung wurde die Verseifungsgeschwindigkeit mit Kalilauge im Wasserdampfströme benützt.

Die Lösung von einem Moleküle des Körpers und 79 Molekülen KOH in 66 l Wasser zeigt die in Tabelle VII angegebene Abspaltung von Stickstoff als Ammoniak. Hierbei war bei der Versuchsreihe *a* eine Konzentrationsänderung von  $-0.14\%$ , bei *b* von  $-0.31\%$  pro Minute eingetreten. Die Übereinstimmung ist eine recht befriedigende und liegen die Abweichungen bei Berücksichtigung der im Falle *a* etwas größeren Konzentrationsänderung (daher auch die höheren Zahlen) innerhalb der Fehlergrenzen. Den erheblichen Einfluß der Konzentration zeigt die Beobachtungsreihe *c*, bei welcher die Konzentration doppelt so groß (ein Molekül in 33 l) genommen war (Änderung der Konzentration pro Minute  $+0.28\%$ ).

Tabelle VII.

Destillations- dauer in Minuten	Als $\text{NH}_3$ abgespaltener N; 1 Atom N = 100		
	Derivat A	Synthetisches Produkt	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
6	46.9	44.8	88.3
12	79.0	78.8	120.5
20	103.6	104.4	142.4
30	121.2	123.5	159.3
45	137.6	141.2	179.1 (50 <sup>m</sup> )
65	153.9	158.8	—
90	169.5	176.3	193.8 (80 <sup>m</sup> )
110	—	186.9	—
121	183.0	—	—

*c*) Endlich konnte durch die völlige Übereinstimmung der Methyl- und Äthyl-derivate ein weiterer Nachweis der

Identität des synthetischen Körpers mit dem Derivate *A* erbracht werden.

Methylderivat des Isonitrosomalonomids. Aus dem synthetischen Silbersalze wurde der Methylester in der S. 72 beschriebenen Weise erhalten. Arbeitet man in größerem Maßstabe, so kann man die Umsetzung unter Anwendung geringerer Mengen Alkohols am Rückflußkühler durchführen, wobei man nach beendeter Reaktion aus der heiß abgesaugten Lösung einen großen Teil des Esters nach dem Erkalten direkt in gut ausgebildeten Nadeln erhält. Diese zeigen einen glatten Schmelzpunkt von  $143\frac{1}{2}$  bis  $144\frac{1}{2}^{\circ}$  und verhalten sich auch bezüglich ihrer Löslichkeitseigenschaften und der Reaktion mit Ferrosalzen wie das aus dem Derivate *A* erhaltene Produkt (S. 74). Es wurde auch hier die Vergleichung noch auf die Verseifungsgeschwindigkeit ausgedehnt. Da diese bei dem Verhältnisse von einem Molekül Ester + 70 Molekülen KOH nach den auf S. 19 mitgeteilten Versuchen behufs genauer Vergleichung zu groß ist, mußte die Alkalimenge bedeutend reduziert werden. Als zur Messung geeignet wurde das Konzentrationsverhältnis von einem Molekül Ester und 4 Molekülen KOH in 60 l Wasser befunden. Die folgende Tabelle VIII zeigt die befriedigende Übereinstimmung der für beide Präparate erhaltenen Werte. Betreffs der Abweichungen gilt das S. 79 für das Nitrosomalonomid Gesagte.

Tabelle VIII.

Destillations- dauer in Minuten	Als Ammoniak abgespaltener N 1 Atom N = 100		
	Aus dem Derivate <i>A</i> dargestelltes Methylderivat	Synthetisch erhaltenes	
		Methylderivat	Äthylderivat
6	63·3	56·0	38·7
12	88·7	87·0	58·6
18	101·4	102·7	68·1
24	107·4	111·9	73·1
30	—	117·9	76·2
45	118·9	125·3	80·6

Äthylderivat des Isonitrosomalonamids. Dasselbe wurde in gleicher Weise wie das vorbeschriebene Methylderivat gewonnen und zeigte durchaus die Eigenschaften des aus dem Derivate *A* erhaltenen entsprechenden Produktes. Sein anfänglicher Schmelzpunkt von  $148^\circ$  stieg nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser auf  $150\frac{1}{2}$  bis  $151\frac{1}{2}^\circ$ . Mit Ferrosalzen trat in wässriger Lösung keine Farbenreaktion ein. Bei der Verseifung mit Kali erwies es sich unter den für das Methylderivat gewählten Bedingungen (Tabelle VIII) etwas resistenter als dieses. Die gefundenen Werte sind daselbst aufgenommen worden.

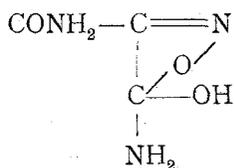
Bemerkenswert ist auch, daß von den alkylierten Derivaten beim Isonitrosomalonamid das Äthylderivat den höheren Schmelzpunkt, beim  $\alpha$ -Isonitrosopropionsäureamid dagegen einen niederen aufweist als das Methylderivat. Über diese Körper wird in der zweiten Abhandlung näher berichtet werden.

### Spaltungsprodukte des Isonitrosomalonamids.

Die Auffindung einer mit guter Ausbeute verbundenen Methode zur Darstellung des Isonitrosomalonamids ermöglichte auch, die Spaltung, die der Körper durch Einwirkung von Ätzalkalien erleidet, näher zu studieren. Von besonderem Interesse war die Verfolgung dieses Vorganges im Hinblick auf die sehr charakteristische Reaktion, welche das Isonitrosomalonamid mit Ferrosalzen gibt. Diese Reaktion zeigen weder der Nitrosomalonsäureester und Cyannitrosoessigester noch die reinen Ester des Isonitrosomalonamids und deren Abbauprodukte, ebensowenig wie das  $\alpha$ -Isonitrosopropionsäureamid und dessen alkylierte Derivate — Verbindungen, die bei der Spaltung des Nitrosomethylmalonamids erhalten wurden und über welche in der nächsten Abhandlung berichtet werden wird. Da unter den angeführten Verbindungen sich sowohl solche befinden, die bloß die Isonitrosogruppe als auch solche, die außerdem eine benachbarte Gruppe  $\text{CONH}_2$  enthalten, so kann daraus geschlossen werden, daß durch diese Gruppen die charakteristische Reaktion nicht bedingt wird.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Verbindungen, welche mit Ferrosalzen die gleiche Farbenreaktion geben, liefern entweder auch schon mit anderen Basen gefärbte Salze (Violursäuren),

Nach der synthetischen Bildungsweise und gewissen Reaktionen des Isonitrosomalonamids sollte man das Vorhandensein zweier Amidgruppen annehmen; von diesen verhält sich insbesondere die eine der spaltenden Einwirkung der Alkalien gegenüber sehr resistent und dürfte vermutlich zur Isonitrosogruppe in besonderer Beziehung stehen, dadurch jene die Ferreoreaktion bedingende Atomgruppierung bildend. Die Annahme einer der echten Violursäure etc. analogen Struktur



wäre für die in Betracht kommenden Verbindungen nicht ausreichend. Es stand zu erwarten, daß das Verhalten der Spaltungskörper des Isonitrosomalonamids, zu welchen man durch sukzessive Abtrennung der Amidstickstoffatome gelangt, sichere Schlüsse gestatten werde.

Um die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen es gelingt, eines der beiden Amidstickstoffatome möglichst glatt abzuspalten, wurde in ähnlicher Weise vorgegangen wie bei der Spaltung des Methyläthers des Isonitrosomalonamids, wobei sich zeigte, daß durch Erhöhung der Konzentration bei geringer Alkalimenge eine recht glatte Abtrennung einer Amidgruppe bewirkt werden kann (siehe S. 106). Auch beim Isonitrosomalonamid konnte durch schließliche Erhöhung der Konzentration auf  $1\frac{1}{2} l$  (bezogen auf ein Molekül des Körpers) in Gegenwart von  $2\frac{1}{2}$  Molekülen KOH innerhalb 35 Minuten die einem Atom entsprechende Menge Stickstoff abgespalten werden. Nach dieser Zeit erfolgt, wie Tabelle IX zeigt, die weitere Abspaltung viel langsamer.

---

bei welchen die Reaktion auf die Färbung des Anions zurückzuführen ist oder haben mit den vorliegenden Verbindungen in ihrer Konstitution anscheinend nichts gemeinsames (Alloxan, Dimethylalloxan, Alloxantin, Amalinsäure).

Tabelle IX.

Zeit in Minuten	Abgespaltener N; 1 Atom = 100
10	52
20	82
30	95
40	102
50	107

Auf diese Weise wurden nun 2·328 g des aus dem Silber-salze durch Salzsäure isolierten Isonitrosomalonamids verseift. Das in den ersten 30 Minuten erhaltene Destillat enthielt in der Tat die einem Atom entsprechende Menge Stickstoff als Ammoniak. Es gab nämlich, in Salzsäure aufgefangen, eingedampft und bis zum konstanten Gewichte getrocknet, einen Rückstand von 0·9018 g, der, mit  $\frac{1}{10}$  normalem  $\text{AgNO}_3$  titriert, eine 0·8967 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entsprechende Chlormenge aufwies. Der gewogenen Menge Chlorammonium entsprachen 95·6% der für eine Amidogruppe berechneten Stickstoffmenge.

Für die weiteren Spaltungen wurde nicht das freie Isonitrosomalonamid, sondern sein Ammoniumsalz, wie es durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Isonitrosomalonsäureester direkt erhalten wird, benützt; es konnte bei einer Destillationsdauer von einer halben Stunde die Konzentration zweckmäßig noch weiter bis auf 1·1 bis 1·2 l erhöht werden. Hierbei betrug die Ausbeute an rohem Spaltungsprodukte stets gegen 100% des Ausgangsmaterials.

Der bei dem eben besprochenen Versuche gebliebene Destillationsrückstand wurde nach dem Erkalten mit der  $2\frac{1}{2}$  Molekülen KOH äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, im Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet, dann mit absolutem Alkohol extrahiert und der Alkoholauszug im Vakuum gleichfalls der freiwilligen Verdunstung überlassen. Man erhielt 2·29 g eines schwach gelblichweißen Körpers, der sich zwischen 126 bis 128° zersetzte, in Wasser, Alkohol und Aceton verhältnismäßig

leicht, in Äther, Chloroform und Benzol sehr schwer löslich war. Die wässrige Lösung gab mit Kupferacetat grüne, mit Bleiacetat weiße amorphe Niederschläge, auf Zusatz von  $\text{AgNO}_3$  schied sich bald ein aus konzentrisch gruppierten Nadelchen bestehendes Pulver ab. Das rohe Spaltungsprodukt erwies sich als ein Gemenge, dessen Trennung durch siedendes Benzol gelingt. Auf diese Weise konnte man der Hauptsache nach zwei Derivate gewinnen, von denen eines in siedendem Benzol schwierig, das andere nahezu unlöslich ist.

### Isolierung der Spaltungsprodukte.

Der in Benzol lösliche Anteil schied sich bei längerem Stehen aus seiner Lösung als feines weißes Pulver ab. Die durch wiederholte Extraktion des jeweilig gebliebenen Rückstandes gewonnenen Fraktionen zeigten das gleiche mikroskopische Bild: schlecht ausgebildete, abgestutzte Prismen, häufig Wetzsteinformen, meist zu dichten Drusen verwachsen. Auch der Zersetzungspunkt der einzelnen Fraktionen war nahezu gleich (136 bis 137°). Eine Probe der vereinigten Krystallisationen wurde zu einer Stickstoffbestimmung verwendet. Die im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab 20·29% Stickstoff, während sich für das erwartete Spaltungsprodukt (das Monamid der Isonitrosomalonsäure) 21·26% berechnen. Besser übereinstimmende Zahlen ergab eine durch fraktionierte Fällung gereinigte Probe. Zu dem Behufe wurde die konzentrierte, absolut alkoholische Lösung mit Benzol bis zur Trübung versetzt, wobei eine geringe Krystallisation von dem Zersetzungspunkte 130 bis 131° ausfiel. Auf weiteren Zusatz von Benzol trat eine ölige Abscheidung ein, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte und einen Zersetzungspunkt von 140° hatte. Diese Substanz — sie sei der Spaltungskörper  $\alpha$  genannt — ergab, im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$
C .....	27·57	27·26
H .....	2·86	3·05
N .....	21·70	21·26

Es erscheint hiedurch nachgewiesen, daß im Isonitrosomalonalamid durch Einwirkung von Kali der Austausch einer Amido- gegen eine Hydroxylgruppe und zwar ziemlich leicht erfolgt. In dem Derivate *A*, welches nach seiner synthetischen Bildungsweise als Isonitrosomalonalamid aufzufassen wäre, kann daher auch nach seinem Verhalten bei der alkalischen Verseifung eine der  $\text{CONH}_2$ -Gruppen mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden.

Da, wie sich im Verlaufe der Untersuchung herausgestellt hat, die Reindarstellung des anderen, in Benzol nahezu unlöslichen Spaltungsproduktes auf dem Wege über sein Silbersalz die vorteilhafteste ist, so ist zum Vergleiche auch das Silbersalz des eben besprochenen löslichen Derivates dargestellt worden und soll im Anschlusse an ersteres besprochen werden (S. 88).

Das in Benzol **unlösliche** Spaltungsderivat des Isonitrosomalonalamids — die  $\beta$ -Verbindung — bildet den gelben krümeligen Rückstand, der in erheblicher Menge (etwa 50%) bei der Extraktion des rohen Spaltungsproduktes mit Benzol zurückbleibt. Da es nicht möglich war, den Körper durch Umkrystallisieren aus Alkohol, durch Fällen seiner Lösung in Alkohol oder Aceton mit Chloroform oder Benzol zur Analyse genügend zu reinigen, seine wässrige Lösung aber mit Silbernitrat Fällungen gab, so wurde zu den weiteren Versuchen zunächst diese Silberverbindung verwendet.

Silbersalz des in Benzol unlöslichen Spaltungskörpers  $\beta$ . Zu seiner Herstellung wurde die ziemlich verdünnte, wässrige Lösung mit  $1\frac{1}{4}$  Molekülen Silbernitrat versetzt, ein in geringer Menge ausgefallener, blaßrötlicher Niederschlag abfiltriert, sodann das Filtrat geimpft, worauf sich ein schwach gelblich gefärbtes, krystallinisches Pulver — das  $\beta$ -Silbersalz — abschied. Nach einstündigem Stehen wurde abgesaugt und gewaschen. Der Silbergehalt konnte durch Veraschen nicht bestimmt werden, da das Salz auch bei sehr vorsichtigem Erhitzen lebhaft verpuffte. Es wurden auf diese Weise bloß 39·11% Ag gefunden, während durch Ausfällen in Form von Chlorsilber — als wahrer Silbergehalt — 43·06% der im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung ermittelt wurde. Da in der Folge eine größere Anzahl solcher

Bestimmungen auszuführen war, suchte ich die Fällungsmethode zu umgehen. Die in Betracht gezogene Vollhard'sche Methode liefert zwar bei sehr raschem Arbeiten untereinander gut übereinstimmende Zahlen, die aber gegenüber den gewichtsanalytisch gefundenen etwas zu niedrig ausfallen (bei obigem Salze 42·40%). Zu vergleichenden Bestimmungen wohl recht geeignet, erfordert sie jedoch leider große Substanzmengen. Mit erheblich geringeren Mengen und dabei genügend genau ließ sich der Silbergehalt bestimmen, indem man die Überführung in Chlorsilber direkt im Tiegel vornahm. Erhitzt man die befeuchtete Ag-Verbindung zuerst mit konzentrierter Salpetersäure, dann unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure ungefähr 20 bis 30 Minuten im bedeckten Tiegel, so gelingt es, den organischen Anteil in leicht flüchtige Verbindungen überzuführen und man erhält nach dem Eindampfen und schwachen Erhitzen reines Chlorsilber. In obigem Salze wurde auf diese Weise 42·90% Ag gefunden.

Mit der im Vakuum zum konstanten Gewichte getrockneten Substanz wurde auch eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

Nach dieser berechnet sich das Atomverhältnis von  $\frac{\text{Ag}}{\text{N}} = \frac{1\cdot00}{2\cdot00}$ .

Die für Silber und Stickstoff gefundenen absoluten Werte lagen zwischen den für ein wasserhaltiges und wasserfreies einbasisches Silbersalz berechneten Zahlen. Ein von einer anderen Darstellung herrührendes Silbersalz (mit 42·20% Silber nach Vollhard) ergab bei 100° einen Gewichtsverlust von 5·34%.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
			$(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2)\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2)\text{Ag}$
Ag . . . . .	43·06	42·20	42·00	45·16
N . . . . .	11·21	—	10·93	11·74
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	5·34	7·01	—

Es erschien angezeigt, sich von der Einheitlichkeit dieses Silbersalzes zu überzeugen.

Um einer etwaigen Zersetzung vorzubeugen, wurde von der Umkrystallisation aus siedendem Wasser, im welchem das Silbersalz sehr schwer löslich ist, zunächst Abstand genommen

und die Einheitlichkeit des Produktes durch fraktionierte Fällung geprüft. Eine größere Anzahl der in Benzol unlöslichen Rückstände mehrerer Spaltungen wurde einzeln in wässriger Lösung mit Silbernitrat fraktioniert gefällt und der Silbergehalt der im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Fraktionen, beziehungsweise auch deren Wasserverlust bei 100° bestimmt. Davon seien zwei (Substanz I und II) mitgeteilt.

In 100 Teilen:

	Substanz I		Substanz II	
	Ag (nach Vollhard)	H <sub>2</sub> O	Ag (als AgCl)	H <sub>2</sub> O
Fraktion I . . . . .	42·0	—	43·17	5·89
» II . . . . .	42·2	5·34	43·10	6·12
» III . . . . .	42·1	—	—	—
» IV . . . . .	—	—	44·08	2·42

Die Fraktion II der Substanz II wurde auch zu einer Verbrennung verwendet, die wegen der explosiven Zersetzlichkeit des Silbersalzes nur nach Vermischen mit einer größeren Menge von Kupferoxyd im Kopfer'schen Ofen durchführbar war.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_3O_4N_3Ag + H_2O$
	C . . . . .	14·68
H . . . . .	1·55	1·96
N . . . . .	11·21	11·74
Ag . . . . .	43·01	42·00
H <sub>2</sub> O . . . . .	6·12	7·01

Der nahezu übereinstimmende Silbergehalt der einzelnen Fraktionen beweist, daß die Silberverbindung fast einheitlich ist. Die bei der Darstellung erhaltenen Mengen zeigten ferner, daß der die Silberverbindung liefernde Anteil des in Benzol unlöslichen Rückstandes dessen Hauptmenge bildet. Der im Vergleiche zum berechneten durchwegs höher gefundene Silbergehalt, sowie das Ansteigen desselben in der letzten (IV.) Fraktion deuten auf geringe Beimengung eines wasserfreien Salzes von ähnlicher Zusammensetzung hin. Jedenfalls mußte aus der elementaren Zusammensetzung der Verbindung geschlossen werden, daß der in Benzol unlösliche Anteil wesentlich

aus einem Körper besteht, dem gleichfalls die Bruttoformel eines Monamids der Isonitrosomalonsäure zukommt. Um die sich aufdrängende Frage nach der möglichen Identität beider Körper — die Ursache der partiellen Unlöslichkeit konnte ja in der nicht unwahrscheinlichen teilweisen Bildung eines Ammoniumsalzes begründet sein — zu beantworten, wurde zum Vergleiche die Silberverbindung des benzollöslichen Teiles des rohen Spaltungskörpers hergestellt.

Silbersalz des in Benzol löslichen Spaltungskörpers  $\alpha$ . Zu diesem Zwecke wurde das aus 10 g Ammoniumsalz resultierende rohe Spaltungsprodukt mit siedendem Benzol erschöpft und die vereinigten Krystallisationen sodann dreimal mit Benzol extrahiert. Die hierbei erhaltenen ersten zwei Krystallisationen wurden vereinigt (*a*) und mit Silbernitrat fraktioniert gefällt; die dritte Krystallisation (*b*) und der ungelöst gebliebene Rückstand (*c*) der zweiten Extraktionsreihe wurde separat in das Silbersalz überführt.

*a*) gibt in drei Fraktionen gefällt (die letzte auf Zusatz von Alkohol):

I. gelblichen Niederschlag (Hauptfraktion) mit 46·52% Ag (als AgCl);

II. weißen Niederschlag mit 56·76% Ag (als AgCl);

III. weißen Niederschlag mit 59·01% Ag (als AgCl).

*b*) Gelbliches Salz mit 44·93% Ag (als AgCl).

*c*) Gelblichweißes Salz mit 41·21% Ag (nach Vollhard).

Es liefert somit das in Benzol lösliche Spaltungsprodukt vorwiegend ein gelbes Silbersalz mit 45 bis 46% Ag. Dieses  $\alpha$ -Silbersalz ist in kaltem Wasser sichtlich noch schwieriger löslich als das früher beschriebene  $\beta$ -Salz; es verliert, im Vakuum getrocknet, auch bei 100° nahezu nichts an Gewicht und verpufft beim Erhitzen lebhaft. Den hohen Silbergehalt der Fraktionen II und III könnte man durch Mitfällung eines zweibasischen Salzes erklären, doch zeigt der gefundene Stickstoffgehalt und das berechnete Verhältnis von  $\frac{\text{Ag}}{\text{N}} = \frac{3\cdot01}{2\cdot00}$ , daß die Beimengung wesentlich anderer Konstitution sein müsse.

Die im Vakuum getrocknete Fraktion III (a) gab nämlich in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> )Ag <sub>2</sub>
Ag . . . . .	59·01	62·40
N . . . . .	5·10	8·12

Der niedrige Silbergehalt von 41·21<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, den der Rückstand (c) zeigt, erklärt sich daraus, daß etwas von dem in Benzol nicht ganz unlöslichen Anteile des Spaltungsproduktes in Lösung gegangen war.

Die oben S. 84 angeführte Reinigung der in Benzol löslichen Muttersubstanz durch Zusatz von Benzol zu ihrer konzentrierten alkoholischen Lösung, hat zwar zu einem recht reinen Produkte geführt, die Ausbeute war aber so gering, daß man zur Beschaffung eines reichlichen Materials einen anderen Weg einschlagen mußte.

Auf Grund der Beobachtung, daß ihr Silbersalz in Wasser sichtlich schwerer löslich war als das andere, wurde versucht, zu ihm durch direkte Fraktionierung des rohen Spaltungsproduktes mit Silbernitrat zu gelangen. Die wässrige Lösung von 8·70 g desselben wurde demnach in fünf Fraktionen gefällt (die beiden letzten unter Zusatz von Alkohol); die einzelnen Fraktionen wurden zuerst im Vakuum, dann bei 100 bis 102° bis zum konstanten Gewichte getrocknet und das Silber als AgCl bestimmt. Der Gewichtsverlust bei 100° war sehr gering (nur bei Fraktion IV war er 5·70<sup>0</sup>/<sub>0</sub>). Die folgende Tabelle zeigt die Mengen der einzelnen Fraktionen und ihren Silbergehalt:

	Menge	Prozent Ag
Fraktion I . . . . .	4·10	44·36
» II . . . . .	2·90	45·13
» III . . . . .	1·45	45·41
» IV . . . . .	0·96	57·20
» V . . . . .	0·85	—

Die aus wässriger Lösung erhaltenen Fraktionen standen somit in ihrer Zusammensetzung einander sehr nahe. Fraktion I wurde überdies daraufhin untersucht, ob sich ihre Zusammen-

setzung beim Umkrystallisieren aus siedendem Wasser verändere. Die fein zerriebene Substanz wurde zu dem Zwecke mit einer großen Menge siedenden Wassers ganz kurz aufgekocht und sofort filtriert. Das Filtrat lieferte nach dem Abkühlen ein gelbes, aus körnigen Krystalldrusen bestehendes Präcipitat (Substanz I). Der Rückstand wurde noch einmal in gleicher Weise ausgekocht; beim Erkalten fiel der gleiche Körper erst nach Zusatz von Alkohol aus (Substanz II). Diese im Vakuum getrockneten Präparate verloren bei 100 bis 102° so gut wie nichts an Gewicht und enthielten in 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_9O_4N_2Ag$
	I.	II.	
Ag . . . . .	45·13	45·18	45·16
N . . . . .	11·61	—	11·74

Es ist somit nachgewiesen, daß aus dem ursprünglichen rohen Spaltungsprodukte sowie aus dem in Benzol löslichen Anteile desselben die  $\alpha$ -Silberverbindung isoliert werden kann und daß sie von dem  $\beta$ -Silbersalze, das man aus dem in Benzol unlöslichen Rückstände erhält, bei gleicher prozentischer Zusammensetzung verschieden ist. Diese ist gelb gefärbt, schwerer löslich als die Verbindung  $\alpha$  und scheidet sich in wasserfreiem Zustande aus.

#### Ursache der Isomerie beider Silbersalze.

Es liegt nahe, als Ursache der Isomerie der beiden Salze die Isomerie ihrer Muttersubstanzen anzunehmen. Doch könnte die Verschiedenheit der Silbersalze auch in den verschiedenen Fällungsbedingungen ihren Grund haben, sowie darin, daß bei ein und derselben Muttersubstanz das Silberatom entweder in die Carboxyl- oder in die Isonitrosogruppe eintritt. Bedenken dieser Art werden durch die Beobachtung hervorgerufen, daß es bei direkter Fraktionierung des rohen Spaltungsproduktes mit Silbernitrat nicht gelungen ist, das  $\beta$ -Salz zu isolieren.

Zur Klärung dieser Frage wurden aus beiden Salzen die freien Säuren isoliert, indem man zu den fein zerriebenen, in Alkohol aufgeschlammten Stoffen ungefähr 90% der berechneten Menge normaler Salzsäure zugetropft, einige Zeit unter

öfterem Umrühren digeriert, dann das  $\text{AgCl}$  abgesaugt und die alkoholischen Lösungen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft hat. Zur Darstellung des Spaltungskörpers  $\alpha$  wurden die beiden S. 90 erwähnten Partien der umkrystallisierten Fraktion I (mit  $45 \cdot 13\%$  und  $45 \cdot 18\%$  Silber) verwendet. Man erhielt eine fast rein weiße Masse von strahliger Struktur, die sich bei  $140$  bis  $141^\circ$  rapid zersetzte, ohne vorher zu schmelzen. Der Spaltungskörper  $\beta$  wurde durch Zerlegung der S. 90 erwähnten ersten Fraktion der Substanz II (mit  $43 \cdot 17\%$  Silber) gewonnen. Es wurde hiebei als schwach gelbliche, aus mikroskopischen kugeligen Drusen bestehende Masse erhalten, die, ohne früher zu schmelzen, sich unter lebhafter Gasentwicklung bei  $142$  bis  $143^\circ$  zersetzt.

Die nahe Übereinstimmung der Zersetzungspunkte beider Präparate, sowie die anscheinend gleiche Reaktion mit Ferrosalzen, über welche später noch näher berichtet wird, schien gegen eine Verschiedenheit derselben zu sprechen. Bestand aber doch eine solche, so mußten die Körper, unter gleichen Bedingungen mit Silbernitrat gefällt, zu verschiedenen mit den beiden Ausgangssalzen  $\alpha$  und  $\beta$  identischen Silbersalzen führen. Da dies nun tatsächlich der Fall war, ist die Existenz zweier isomerer Spaltungsprodukte mit Sicherheit nachgewiesen. Die aus den freien Verbindungen gewonnenen Silbersalze ergaben, zuerst im Vakuum, dann bei  $100^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, in 100 Teilen:

Substanz	Wasserverlust	
	bei $100^\circ$	Ag
$\alpha$ . . . . .	0·98	44·73
$\beta$ . . . . .	5·54	43·31,

welche Zahlen mit dem Silbergehalte der Ausgangskörper gut übereinstimmen.

Es blieb nunmehr zu ermitteln, inwieweit etwa die Darstellungs- und Trennungsmethode der Spaltungskörper auf deren Bildung von Einfluß sein möchte. Zu einer solchen Annahme gab insbesondere die Beobachtung Anlaß, daß, wie bereits erwähnt, es wohl möglich ist, durch direkte Fraktionierung des rohen Spaltungsproduktes mit Silbernitrat zu der

$\alpha$ -Silberverbindung zu gelangen, daß jedoch das  $\beta$ -Salz nie direkt, sondern nur nach Extraktion mit siedendem Benzol aus dem ungelösten Rückstande isoliert werden konnte. Die Erfolglosigkeit des Fraktionierungsversuches ist wohl kein zwingender Beweis gegen die Präexistenz des  $\beta$ -Körpers, da ja immerhin in den späteren Fraktionen sein silberärmeres Salz mit silberreichen Verbindungen gemengt sein konnte. Letztere wurde auch tatsächlich nachgewiesen (S. 89). Wohl aber deutet die Erscheinung, daß bei der Extraktion mit siedendem Benzol, bei welcher trotz gleichbleibender Menge des Lösungsmittels die Menge an gelöster Substanz nicht konstant bleibt und nicht plötzlich abfällt, sondern allmählich abnimmt, darauf hin, daß teilweise Umlagerung stattfindet; entweder durch die höhere Temperatur an und für sich oder unter Mitwirkung eines anderen bei der Spaltung entstehenden Reaktionsproduktes. Diese Beobachtung wurde bei der Extraktion von etwa sechs aus verschiedenen Spaltungen herrührenden Rohprodukten gemacht. Um diese Wahrnehmung zahlenmäßig möglichst genau zu kontrollieren, wurde eine größere Menge derselben (16 g) fein gepulvert, im Vakuum über Schwefelsäure vollständig getrocknet, dann wiederholt mit je 450 g Benzol, das über Natrium rektifiziert war, durch je 15 bis 20 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, nach kurzem Absitzen filtriert und 12 bis 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Setzt man die bei der ersten Extraktion auskristallisierte Menge von  $2 \cdot 25 \text{ g} = 100$ , so lieferten die folgenden Extraktionen 84, 58, 34 und 12 Gewichtsteile. Die sechste Extraktion gab nur eine sehr geringe Abscheidung. Die in den Mutterlaugen enthaltenen Mengen sind auch gering. Der ungelöst gebliebene Rückstand betrug, wie auch sonst stets beobachtet, fast 50% des Ausgangsmaterials. Die erhöhte Temperatur allein scheint den in Lösung gehenden Anteil nicht erheblich zu beeinflussen, da bei einer neuerlichen halbstündigen Extraktion der vereinigten Krystallisationen mit Benzol und zwar sowohl mit einem solchen, das mit Wasser gesättigt, als auch mit einem, das über Natrium rektifiziert war, nur 6 bis 10% ungelöst zurückblieben.

Da es von Interesse war, den Einfluß eines anderen Extraktionsmittels von niederem Siedepunkte zu untersuchen, so wurden zu diesem Zwecke 5 g des gleichen Rohproduktes mit Äther durch viertelstündiges Sieden am Rückflußkühler fünfmal ausgezogen. Der Äther war sorgfältigst gereinigt und frisch über Natrium rektifiziert. Auch hier zeigte sich bei den späteren Extraktionen eine Abnahme des extrahierten Stoffes, die jedoch viel rascher als bei den Versuchen mit Benzol erfolgte. Nach fast völliger Erschöpfung mit Äther betrug der unlösliche Rückstand nur 33%. Derselbe war auch in siedendem Benzol fast unlöslich. Die ätherischen Auszüge lassen den gelösten Körper erst nach sehr starkem Einengen ausfallen. Die Krystallisationen hatten einen Zersetzungspunkt von 133 bis 134° (bei den späteren bis 136° ansteigend). Die ersten Mutterlaugen enthalten noch überdies in Äther leichter lösliche Verunreinigungen. Der gelöste und der ungelöste Anteil wurden durch die Elementaranalyse, beziehungsweise durch die Silber-salze identifiziert.

Um den in Äther löslichen Anteil von den darin leichter löslichen Verunreinigungen zu befreien, wurden die aus den ätherischen Auszügen erhaltenen vereinigten Krystallisationen zuerst mit einer kleinen Menge absoluten Äthers ausgekocht, wodurch der Zersetzungspunkt auf 136° stieg, sodann aus viel Äther umkrystallisiert. Die wässrige Lösung dieses Präparates (I) wurde mit Silbernitrat versetzt, wobei das charakteristische gelbe  $\alpha$ -Silbersalz ausfiel. Aus diesem ist mittelst Salzsäure die freie  $\alpha$ -Verbindung (Präparat II) mit einem Zersetzungspunkte von 138° isoliert worden. Von beiden im Vakuum bis zum konstanten Gewichte getrockneten Präparaten wurde je eine Verbrennung ausgeführt und hat man nachstehende Resultate erhalten:

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_4O_4N_2$
	Präparat I	Präparat II	
C . . . . .	28·05	27·44	27·26
H . . . . .	3·42	2·77	3·05

Der in Äther unlösliche Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit Silbernitrat in zwei Fraktionen gefällt und im Vakuum getrocknet. Die Analyse ergab:

In 100 Teilen:

	Gewichtsverlust bei 100°	Ag
Fraktion I . . . . .	5·75	44·16
Fraktion II . . . . .	6·07	43·67

Die Silbersalze konnten bei Vermeidung längeren Erhitzens aus siedendem Wasser unzersetzt umkristallisiert werden. Die Fraktion I lieferte hierbei ein Salz mit 43·86% Ag und 5·80% Wassergehalt. Seine Eigenschaften stimmten ganz mit denen des  $\beta$ -Salzes überein.

Es geht also daraus hervor, daß die Extraktion mit Äther und Benzol qualitativ in gleichem Sinne verläuft. Beide extrahieren einen die  $\alpha$ -Silberverbindung liefernden Anteil und lassen die Muttersubstanz des  $\beta$ -Silbersalzes ungelöst. Die Tatsache, daß bei Anwendung siedenden Benzols ungefähr 50% des Spaltungskörpers  $\beta$  mehr erhalten werden als bei Anwendung von Äther, deutet darauf hin, daß, wenn auch durch die Spaltung an sich schon beide Isomere gebildet werden mögen, die in Anwendung kommenden Trennungsmethoden auf ihre gegenseitige Umwandlung doch nicht ohne Einfluß sind (siehe auch S. 96).

### Charakterisierung der isomeren Spaltungskörper $\alpha$ und $\beta$ .

Zur näheren Charakterisierung der Isomeren wurden vergleichende Bestimmungen ausgeführt, die sich auf die Löslichkeit in Alkohol, auf die Verseifungsgeschwindigkeit bei Anwendung von Kalilauge und verdünnter Schwefelsäure, auf die Abspaltung von Cyanwasserstoff beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, auf die Basizität der Verbindungen, auf die Reaktion mit Ferrosalzen sowie auf den Vergleich ihrer Methyl-derivate erstrecken.

Die zu diesen Versuchen dienenden Präparate waren sorgfältig gereinigt und ihre Zusammensetzung kontrolliert.

Der Spaltungskörper  $\alpha$  wurde aus 6·3 g der aus Benzol abgeschiedenen Krystallisationen erhalten, indem dieselben

zunächst mit 50 g absolutem Äther zur Entfernung leichter löslicher Verunreinigungen ausgekocht und dann in das Silbersalz übergeführt wurden. Dieses zeigte bei 100° keinen Gewichtsverlust und hatte einen Silbergehalt von 44·58%. Mit 90% der berechneten Menge Salzsäure zerlegt, lieferte es den freien  $\alpha$ -Körper als rein weiße, strahlig krystallinische Masse mit einem Zersetzungspunkte von 139 $\frac{1}{2}$  bis 140°.

Um den Spaltungskörper  $\beta$  möglichst rein zu gewinnen, wurden 7·7 g des mit Benzol erschöpften rohen Spaltungsproduktes mit 100 g absolutem Äther am Rückflußkühler extrahiert, die wässrige Lösung des nun bleibenden Rückstandes mit Silbernitrat gefällt, das gewonnene Silbersalz, welches bei 100° einen Gewichtsverlust von 4·97% und einen Silbergehalt von 46·03% zeigte, mit 90% der berechneten Menge Salzsäure zersetzt; der frei gemachte Körper  $\beta$  wurde neuerdings in das Silbersalz überführt und dieses wieder zerlegt. Auf diese Weise wurde der Spaltungskörper  $\beta$  in Form schwach gelblich gefärbter, mikroskopischer Drusen von wetzsteinartigen Krystallen erhalten, die sich bei 139 bis 140° unter starker Gasentwicklung zersetzten. Die Analyse des im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Präparates gaben folgende auf silberfreie Substanz berechnete Zahlen. (Es gehen nämlich Spuren des überschüssigen, unzersetzt gebliebenen Silbersalzes bei der Zerlegung mit Salzsäure in Lösung.) In der folgenden Tabelle sind zum Vergleiche auch die schon S. 93 angegebenen Analysendaten des Körpers  $\alpha$  aufgenommen.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für $C_8H_4O_4N_2$
	Körper $\alpha$	Körper $\beta$	
C.....	27·44	27·40	27·26
H.....	2·77	2·85	3·05
N.....	21·70	20·60	21·26

Hiermit wurde der Nachweis erbracht, daß, wie nach den vorhergegangenen Bestimmungen wohl anzunehmen war, auch die aus dem  $\beta$ -Silbersalze erhaltene freie Verbindung die gleiche Zusammensetzung hat wie die aus dem isomeren  $\alpha$ -Silbersalze erhaltene.

## Löslichkeit in absolutem Alkohol.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde die fein gepulverte Substanz  $\alpha$  (in großem Überschuß) mit absolutem Alkohol durch 6 Stunden bei 20° geschüttelt. Man erhielt den Wert:

1 Teil löslich in 3·08 Teilen Alkohol.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Spaltungskörpers  $\beta$  wurden zwei Präparate (*A* und *B*), die aus zwei verschiedenen Silbersalzfraktionen durch Zerlegung mit Salzsäure erhalten waren, verwendet. Es sind je drei Bestimmungen gemacht worden und zwar in der Weise, daß der ungelöst gebliebene Rückstand der ersten Bestimmung für die zweite, der hiebei gebliebene Rückstand für die dritte benützt wurde. Dadurch sollte nebenher die Einheitlichkeit des Körpers  $\beta$  geprüft werden. Die fein gepulverten Präparate wurden 4 bis 8 Stunden bei 20° mit absolutem Alkohol geschüttelt. Es ergaben sich folgende Werte:

Bestimmung		<i>A</i>	<i>B</i>
I	1 Teil löslich in.....	27·14	26·60
II	» » » ».....	48·77	48·29
III	» » » ».....	52·60	52·30

Die Differenz der Zahlen, besonders zwischen Bestimmung I und II zeigt, daß die Präparate noch mit einer geringen Menge eines leichter löslichen Körpers verunreinigt waren, vermutlich mit Spuren des fast 17mal so leicht löslichen Körpers  $\alpha$ . Da die Substanz *A* aus der Haupt-, *B* aus der Nachfraktion erhalten war, so ist es bei der großen Übereinstimmung beider Versuchsreihen nicht unwahrscheinlich, daß die Spaltung des Salzes durch Salzsäure gleichzeitig mit einer wenn auch geringfügigen Umlagerung in den isomeren, leichter löslichen  $\alpha$ -Körper verbunden ist.

## Zersetzung mit Kalilauge und Schwefelsäure.

Nach der S. 61 beschriebenen Methode wurde ein Molekül der Isomeren mit 79 Molekülen KOH in 66 l Wasser verseift, wobei die Hälfte des Stickstoffes als Ammoniak entweicht. Die Abspaltung desselben erfolgt, wie aus Tabelle X ersichtlich,

beim Körper  $\beta$  anfänglich rascher (in der ersten halben Stunde um etwa 40%) als beim Körper  $\alpha$ .

Tabelle X.

Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener $\text{NH}_3$ , 1 Atom N = 100 gesetzt	
	Körper $\alpha$	Körper $\beta$
6	6	8
16	15	22
31	23	39
56	45	61
81	60	75
106	72	84
131	82	90
161	91	95
191	98	97

Ein Molekül der Isomeren wurde mit  $\frac{50}{2}$  Molekülen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 49 l Wasser im Dampfstrom destilliert und der übergegangene Cyanwasserstoff periodisch mit Silbernitrat titriert.

Tabelle XI.

Destillationsdauer in Minuten	Als CNH abgespaltener N, 1 Atom = 100 gesetzt	
	Körper $\alpha$	Körper $\beta$
5	1·2	4·6
10	6·8	11·3
15	14·4	19
20	—	28
30	38	40
45	55	53
75	68	65
105	75	71

Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, daß nahezu die Hälfte des Stickstoffes beider Isomeren beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure als Cyanwasserstoff abgespalten wird und daß der Verlauf der Zersetzung in beiden Fällen nahezu der gleiche ist.

Der Rückstand der Destillation mit Kalilauge (Tabelle X) wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und mit  $50\frac{1}{2}$  Molekülen  $H_2SO_4$  neuerdings im Dampfstrome destilliert. Er gibt eine annähernd gleiche Menge von Cyanwasserstoff wie bei direkter Destillation mit Schwefelsäure ab, nur erfolgt im ersten Falle die Abspaltung viel rascher, sei es wegen tieferer Einwirkung des Alkalis, sei es, daß durch die Eliminierung des Amidstickstoffes der Stickstoff der Isonitrosogruppe als Cyanwasserstoff leichter abspaltbar wird. Die Resultate sind in Tabelle XII zusammengestellt.

Der Rückstand der Destillation mit Schwefelsäure (Tabelle XI) wurde mit KOH neutralisiert und mit 79 Molekülen KOH in 66 l Wasser destilliert. Die Zahlen der Tabelle XIII bestätigen das aus Tabelle X ersichtliche Resultat der Abspaltbarkeit eines Atoms Stickstoff als Ammoniak.

Tabelle XII.

Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener CNH, 1 Atom N = 100 gesetzt	
	Körper $\alpha$	Körper $\beta$
5	66	70
10	—	78
15	78	80
30	83	85

Tabelle XIII.

Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener $NH_3$ , 1 Atom N = 100 gesetzt	
	Körper $\alpha$	Körper $\beta$
5	90·2	82·8
10	99·4	84·9
20	101·6	85·6
40	102·3	—
45	—	87·4

#### Bestimmung der Basizität.

Aus wässriger Lösung des Körpers  $\alpha$  fällt Silbernitrat das einbasische Salz  $Ag(C_3H_3N_2O_4)$ . Um die Vermutung, daß neben diesem noch ein zweibasisches existieren könne, zu prüfen, wurden die Fällungen mit etwas mehr als 2 Molekülen  $AgNO_3$

auf 1 Molekül des  $\alpha$ -Körpers in wässriger Lösung ausgeführt, nachdem 1, beziehungsweise 2 Moleküle KOH zugefügt waren. Im ersteren Falle wurde ein lichtgelbes Salz mit 45·67% Ag, im zweiten Falle ein tief eigelbes, völlig amorphes, mit 62·02% Ag erhalten. Beide Salze erlitten bei 100° keine Gewichtsabnahme und ihr Silbergehalt stimmt befriedigend mit den für das ein-, beziehungsweise zweibasische Silbersalz berechneten Mengen von 45·16% und 62·40% Ag überein.

Die Basizität des Körpers  $\beta$  wurde in gleicher Weise bestimmt. In Gegenwart von einem Molekül KOH auf ein Molekül  $\beta$ -Körper fällt ein gelbes, aus mikroskopischen Drusen von prismatischen Krystallen bestehendes Salz aus, welches bei 100° keinen Gewichtsverlust erleidet und einen Silbergehalt von 46·10% zeigt. Das bei Gegenwart von 2 Molekülen KOH gefällte, völlig amorphe, zweibasische Salz war etwas stärker als das einbasische  $\beta$ -Salz, jedoch nicht so tief gelb gefärbt wie die entsprechende zweibasische  $\alpha$ -Verbindung. Das im Vakuum getrocknete Salz ergab einen Silbergehalt von 64·69%.

Zur Herstellung dieser Silberverbindungen standen nur geringe Substanzmengen zur Verfügung, woraus sich die etwas größeren Abweichungen der gefundenen von den berechneten Zahlen erklären. Doch bleibt kein Zweifel, daß auch der  $\beta$ -Körper zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält. Bemerkenswert ist außerdem, daß sich das einbasische Silbersalz aus saurer Lösung mit Krystallwasser, aus neutraler Lösung ohne ein solches ausscheidet.

#### Reaktion mit Ferrosalzen.

Die freien Körper  $\alpha$  und  $\beta$  geben mit Ferrosulfat keine charakteristische Farbenreaktion, auch nicht nach Hinzufügen von einem Molekül NaOH. Ebenso wenig zeigen ihre Silbersalze in Wasser aufgeschlämmt mit Eisenchlorür allein oder nach dem Hinzufügen eines Chlorides, mit Ferrosulfat die für das Isonitrosomalonalamid unter diesen Bedingungen sehr empfindliche Reaktion. Setzt man aber zu diesen Gemischen Natriumacetat oder ein zweites Molekül Natriumhydroxyd zu, so entsteht in allen Fällen eine äußerst intensive, tiefviolette Färbung, die jeweilig einen Stich ins rötliche oder bläuliche

zeigt. Gibt man unter diesen Bedingungen auf ein Molekül der Körper  $\alpha$  und  $\beta$  bloß  $\frac{1}{2}$  Molekül Ferrosulfat, so treten bei einigermaßen verdünnten Lösungen bloß die violetten Färbungen auf; setzt man aber noch  $\frac{1}{2}$  Molekül Ferrosulfat zu, so fallen schwer lösliche, tief schwarzblaue Niederschläge aus, die teils krystallisiert, teils amorph sind. Es scheinen somit leichter lösliche, gemischte Ferro-Alkali- und schwer lösliche Ferrosalze zu existieren. Die Körper  $\alpha$  und  $\beta$  verhalten sich bei dieser Reaktion sehr ähnlich, nur scheinen die  $\beta$ -Verbindungen schwerer löslich zu sein; auch können geringe Unterschiede in den Farbennuancen und den Krystallformen beobachtet werden. Mit ihrer Muttersubstanz, dem Isonitrosomalonamid, teilen seine isomeren Spaltungsderivate  $\alpha$  und  $\beta$  somit die Farbenreaktion mit Ferrosalzen und wir dürfen deshalb in diesen drei Körpern eine gemeinsame, diese Reaktion bedingende charakteristische Gruppe voraussetzen.

Eine besondere Eigentümlichkeit zeigen die Ferroverbindungen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Derivates. Während ihre Bildung schon durch eine ungemein schwach saure Reaktion (wie sie nach Abstumpfung der freien Spaltungskörper mit einem Molekül NaOH zurückbleibt), behindert wird, gehen sie, wenn einmal in der angegebenen Weise entstanden, offenbar in einen anderen Zustand über. Die Färbungen sind dann nämlich auch in verdünnten wässerigen Lösungen sehr luftbeständig und verschwinden weder beim Erhitzen noch bei längerem Stehen, auch nicht nach Zusatz von Alkalien und selbst von sehr konzentrierten Mineralsäuren.<sup>1</sup>

#### Methylierte Spaltungsderivate $\alpha$ und $\beta$ .

Zur weiteren Erforschung der Isomerie erschien es wünschenswert, die Methyl-derivate der Körper  $\alpha$  und  $\beta$  darzustellen.

Zur Einführung der Methylgruppe in den Körper  $\alpha$  wurde sein fein zerriebenes Silbersalz in absolutem Alkohol auf-

<sup>1</sup> Die Arbeiten von Hantzsch und Guinchar d (Berl. Ber., 32, 607 ff., 1723 ff.) über Isonitroverbindungen etc. lassen einen Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Bildung eines geschlossenen Ringes vermuten. Darüber wird eine besondere Untersuchung, die sich auch auf die Kondensationsprodukte der isomeren Spaltungskörper erstrecken wird, entscheiden.

geschlämmt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl im Dunkeln unter häufigem Schütteln belassen. Nach etwa 12 Stunden war die Umsetzung anscheinend beendet. Die abgesaugte alkoholische Lösung hinterließ, im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet, einen schwach gelblichen, sirupösen Rückstand, der auch nach längerem Stehen nicht fest wurde. Er war in Wasser, Alkohol und Äther bis auf geringe Mengen relativ leicht löslich. Seine wässrige Lösung gab mit Silbernitrat eine gelblichweiße, aus mikroskopischen, morgensternartigen Formen bestehenden Niederschlag, Kupferacetat eine amorphe Fällung. Mit Ferrosulfat entstand nach Zusatz von Natriumacetat eine tiefviolette Färbung.

Um die Analyse des sirupösen Methylderivates zu umgehen, wurde dessen eben erwähnte Silberfällung in der Annahme, es sei ein Salz desselben, verwendet. Es zeigte sich jedoch, daß das Silbersalz des nicht methylierten  $\alpha$ -Derivates vorlag, welches vermutlich durch die verseifende Wirkung des Wassers rückgebildet wurde. Die Analyse ergab nämlich  $44.69\%$  Ag, während sich für  $\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2)\text{CH}_3$   $42.65\%$ , für  $\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2)$   $45.16\%$  berechnen. Es blieb daher nichts übrig, als die Methylverbindung selbst zu analysieren. Zu ihrer Reinigung wurde sie in wenig absolutem Äther aufgenommen, die Lösung von einem geringen gelblichen Rückstande getrennt, im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet und bis zur Gewichtskonstanz darinnen belassen (Substanz I).

Da die Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen erheblich waren (die Prozentzahl des Kohlenstoffes größer, die des Stickstoffes kleiner gefunden wurde als dem Methylderivat entspräche), so ließ sich vermuten, daß diese Abweichungen durch zurückgehaltenen Äther oder Alkohol verursacht werden. Um diese zu entfernen, wurde ein durch Schwefelsäure getrockneter Luftstrom bei  $16\text{ mm}$  Druck über die zuerst auf  $50^\circ$ , dann auf  $70^\circ$  erhitzte Substanz geleitet. Bei  $70^\circ$  tritt zuerst eine bedeutende, dann eine sehr geringe und konstant bleibende Abnahme ein. Die zur Analyse verwendete Probe wurde bis zu diesem Punkte getrocknet und gab Werte (Substanz II), die nun den für das Methylderivat berechneten vollkommen entsprechen.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	Substanz I	Substanz II	$(C_3H_3N_2O_4)CH_3$	$C_3H_4N_2O_4$
C.....	33·91	32·84	32·86	27·26
H.....	4·51	3·57	4·14	3·04
N.....	18·27	19·75	19·22	21·26

Zur Methylierung des Spaltungskörpers  $\beta$  dienten die beiden S. 33 erwähnten Fraktionen des Silbersalzes (mit 43·17 und 43·10% Ag). Sie wurden in gleicher Weise wie das  $\alpha$ -Salz behandelt. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein Rückstand, der bald zu einem Haufwerke mikroskopischer Prismen erstarrte und an Äther einen geringen, leicht löslichen Anteil abgab, während die Hauptmenge darin schwer löslich war. Das Präparat zeigte einen Zersetzungspunkt von 126 bis 127°, gab in wässriger Lösung mit Ferrosulfat allein keine, auf Zusatz von Natriumacetat eine stark gelbrote Färbung. Die vorhandenen Mengen waren zu ausgiebigen Reinigungsversuchen leider nicht ausreichend. Der zur Analyse und Verseifung mit Kali verwendete Teil konnte nur nochmals mit absolutem Alkohol extrahiert und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Die Analyse gab:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$(C_3H_3N_2O_4)CH_3$	$C_3H_4O_4N_2$
C.....	31·01	32·86	27·26
H.....	3·86	4·14	3·04

Die gefundenen Zahlen liegen, wie man sieht, zwischen denen eines methylierten und des nicht methylierten Körpers, immerhin aber näher dem methylierten Produkte. Man darf daher annehmen, daß die Methylierung tatsächlich stattgefunden und die vorliegende Substanz vorwiegend aus dem  $\beta$ -Methylderivat bestand. Nach der Löslichkeit und dem Zersetzungspunkte, der für die reine Substanz sicher noch etwas höher anzunehmen ist, war eine Identität mit dem S. 53 beschriebenen Spaltungsprodukte des methylierten Isonitrosomalonamids nicht ausgeschlossen. Waren sie identisch, so

mußte die Eigenschaft des letzteren, den durch Alkali abspaltbaren Stickstoff sehr leicht abzugeben, auch bei dem noch nicht völlig reinen Produkte deutlich zum Ausdrucke kommen. Die nachstehend angeführten Verseifungszahlen zeigen aber ein ganz anderes Verhalten unseres  $\beta$ -Methylderivates, indem dieses den Stickstoff schwierig und kaum schneller abgibt als das nicht methylierte Spaltungsprodukt  $\beta$ .

Es wurde ein Molekül  $\beta$ -Methylderivat mit 79 Molekülen KOH in 66 l Wasser im Dampfströme destilliert. Die nachstehende Tabelle XIV gibt die Resultate.

Tabelle XIV.

Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener N, 1 Atom = 100
5	15
10	22
15	30
20	36
30	46
50	61
70	73
100	87
130	95
160	100

Nach den vorstehenden Ausführungen zeigen die beiden Isomeren in ihrem Verhalten eine große Ähnlichkeit. Beide fungieren als zweibasische Säuren, die ein Atom Wasserstoff von sehr stark saurem Charakter haben, während der des zweiten bedeutend schwächer ist. Beide Körper enthalten ein Atom Stickstoff, das durch Säuren etwas leichter, durch Alkalien sehr schwierig in Form von Ammoniak abtrennbar ist. Das zweite Atom Stickstoff wird bei beiden Körpern durch Säuren als Cyanwasserstoff eliminiert. Bemerkenswert ist ferner, daß durch die kalische Abspaltung des einen Atoms Stickstoff das zweite Atom nunmehr durch Säuren viel leichter in Form von Cyanwasserstoff abgetrennt wird als vorher. Die Zahlen sind aus den Tabellen XI und XII ersichtlich. Die Ähnlichkeit beider Isomeren erstreckt sich auch auf die sehr charakteristischen Ferroverbindungen.

Die Unterschiede beider Körper sind sehr wenig ausgeprägt und dieser Umstand ist wohl auch die Ursache, warum

die Konstatierung und Trennung der Isomeren auf Schwierigkeiten stößt. Sehen wir von der verschiedenen Löslichkeit in absolutem Alkohol ab, die erst bei den angereicherten Partien zur Geltung kommt, so konnten nur geringe Unterschiede in der Krystallform und der Verseifungsgeschwindigkeit der freien Körper, in dem Wassergehalte und in der Färbung der Silbersalze, in der Form und Löslichkeit der Ferroverbindungen und in den Eigenschaften der Methylester konstatiert werden. Diese Differenzen, so gering sie erscheinen, sind doch durch Kontrollversuche sichergestellt, so daß die Existenz beider Isomeren nicht angezweifelt werden kann.

Was die Ursache der Isomerie anbelangt, so werden von der Theorie, wenn wir für die Muttersubstanz die Konstitution eines Isonitrosomalonamids annehmen, tatsächlich zwei isomere Spaltungskörper gefordert. Das mit der Isonitrosogruppe verbundene Kohlenstoffatom ist nämlich nach Austritt einer Amidogruppe an zwei verschiedene Gruppen gebunden und so muß daher ein Syn- und ein Antikörper existieren. Von diesen beiden Isomeren ließen sich vier Monomethylderivate ableiten, und die Tatsache, daß die vorbeschriebenen zwei Methylierungsprodukte von dem isomeren Spaltungsprodukte des methylierten Isonitrosomalonamids und untereinander bestimmt verschieden sind, stünde damit nicht im Widerspruch; ja es wäre nach der Theorie sogar noch ein viertes isomeres Monomethylderivat ausständig. Auch die leichte Verseifbarkeit der Methylgruppen könnte darin begründet sein, daß in den methylierten Isomeren und den einbasischen Silbersalzen eine Substitution in der Carboxylgruppe stattgefunden hat und daß die Alkylgruppe in dieser Stellung leichter der Verseifung zugänglich ist, als wenn sie direkt an die Isonitrosogruppe gebunden wäre. Deshalb muß auch die Verseifungsgeschwindigkeit der Amidogruppe dieser methylierten Körper nahezu dieselbe sein wie in den freien Säuren.

Gegen diese Auffassung scheint aber die Tatsache der schwierigen Verseifbarkeit der noch angenommenen zweiten Amidogruppe zu sprechen, sowie die charakteristische Reaktion mit Ferrosalzen, welche die beiden Isomeren mit dem Isonitrosomalonamid teilen, welche aber die S. 81 angegebene

verwandten Isonitrosokörper mit oder ohne eine der Isonitrosogruppe benachbarte  $\text{CONH}_2$ -Gruppe nicht liefern.

Einen wichtigen Beitrag zur Lösung dieser noch offenen Konstitutionsfrage könnte das Studium der bimethylierten Produkte liefern, welche durch Umsetzung der zweibasischen Silbersalze die beiden Isomeren  $\alpha$  und  $\beta$  mit Methyljodid erhältlich wären. Durch partielle Verseifung derselben müßte man, da die Gruppe  $\text{COOCH}_3$  leichter verseifbar wäre, bei Annahme obiger Konstitution zu zwei in der Isonitrosogruppe alkylierten isomeren Monomethylderivaten gelangen, von denen eines mit dem bereits isolierten und S. 107 beschriebenen Spaltungsprodukte des methylierten Isonitrosomalonamids, dessen Konstitution sichergestellt ist, identisch sein müßte. Unter abgeänderten Spaltungsbedingungen, eventuell durch partielle Verseifung des methylierten Isonitrosomalonamids müßte es übrigens gelingen, auch auf diesem Wege zu dem erwähnten zweiten Isomeren zu gelangen.

Ich hoffe übrigens, auch durch das Studium der Kondensation der Isomeren und der in den Amidgruppen alkylierten Isonitrosomalonamiden, deren Bearbeitung ich mir gleichfalls vorbehalten möchte, weiteres zur Lösung dieser Fragen beitragen zu können.

Die Ausführung der Versuche ist vorläufig durch die schwierige Beschaffung des nötigen reichlichen Materials verzögert. Aus dem gleichen Grunde konnten auch bisher die durch vollständige Verseifung der beiden Isomeren  $\alpha$  und  $\beta$  entstehenden Produkte nicht isoliert werden. Bei der großen Resistenz derselben gegenüber Alkalien wäre übrigens, auch wenn deren Zurückführung auf Isonitrosomalonsäure gelänge, kein einwandfreier Schluß auf die Konstitution der Isomeren zu ziehen.

### Spaltungsprodukte des methylierten Isonitrosomalonamids.

Die Beobachtung, daß durch Einführung der Methylgruppe in das Nitrosomalonamid die Geschwindigkeit, mit der die Amidgruppen verseift werden, so bedeutend erhöht

wird,<sup>1</sup> legte den Gedanken an eine mit der Alkylierung verbundene eventuelle Umlagerung nahe und machte es wünschenswert, die Verseifung stufenweise zu verfolgen und die sich bildenden Spaltungskörper zu isolieren.

**Abspaltung einer Amidogruppe.** Zu dem Zwecke wurde durch quantitative Verseifungen ermittelt, ob und unter welchen Konzentrationsverhältnissen eine möglichst glatte Abspaltung von nur einem Atom Stickstoff erfolge. Aus einer größeren Anzahl darauf bezüglicher Versuche sind in Tabelle XV einige Versuchsreihen aufgenommen, welche erkennen lassen, wie bei zunehmender Konzentration und abnehmender Kalimenge eine relativ beschleunigte Abspaltung von einem Atom Stickstoff erfolgt. Über die Konzentration von  $\frac{1}{6}$  normal hinaus konnten die Versuche nicht weiter geführt werden, da schon bei dieser Konzentration infolge des geringen Destillationsvolumens eine Änderung von  $4.8\%$  desselben pro Minute nicht zu vermeiden war.

Tabelle XV.

Destillations- dauer in Minuten	10	3	3	3	} Anzahl der Moleküle KOH auf 1 Molekül des Esters
	60	60	18	6	
	—	—	+2.8	+4.8	Volumsänderung, Prozent pro Minute
6	92	41	84	106	Abgespaltener Stickstoff 1 Atom = 100 gesetzt
12	114	71	102	117	
18	123	86	109	123	
24	129	97	113	127	
30	—	102	116	—	
42	142	111	—	133	
55	—	—	123	—	
64	154	118	—	—	

<sup>1</sup> Ich habe die allgemeinere Frage über den Einfluß der Alkylierung auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Amidn und Estern der Isonitrososäuren bereits an einigen Körpern dieser Klasse studiert und werde über diese noch nicht abgeschlossene Untersuchung besonders berichten.

Eine weitere Steigerung der Konzentration und Verminderung der Alkalimenge wirkt, wie zu erwarten war, im gleichen Sinne: 2 g des Methylesters wurden mit  $1\frac{1}{4}$  Molekülen KOH (bei einer Konzentration von einem Molekül auf 1.45 l Wasser) durch 6 Minuten im Dampfstrom destilliert; das Destillat in Normalsalzsäure aufgefangen, lieferte 0.7175 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , was einer Abspaltung von 97.4 Teilen Stickstoff (1 Atom = 100 gesetzt) entspricht.

Behufs Isolierung des entstandenen Spaltungskörpers (C) wurde der Destillationsrückstand mit der zur genauen Neutralisierung der verwendeten Kalilauge nötigen Menge Schwefelsäure versetzt, im Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet und der feste Rückstand mit konzentriertem Alkohol extrahiert. Der alkoholische Auszug liefert, im Vakuum eingedunstet, eine krystallinische Masse, die sich bei  $124^\circ$  zu zersetzen beginnt. Sie ist in Wasser sehr leicht, in Methyl-, Äthylalkohol und Aceton leicht, in Äther, Chloroform und Benzol schwer löslich. Sie wurde sowohl durch Umkrystallisieren aus siedendem absoluten Alkohol als auch durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösung mit Chloroform gereinigt und in beiden Fällen als reinstes Produkt in Gestalt eines bei 137 bis  $138^\circ$  unter Zersetzung schmelzenden, weißen, krystallinischen Pulvers erhalten. Es bildet mikroskopische Rhomboeder oder aus wetzsteinartigen Formen zusammengesetzte Drusen.

Die Analyse dieses im Vakuum über Schwefelsäure gewichtskonstant bleibenden Körpers liefert Zahlen, die dem Monamid des Methylesters der Isonitrosomalonsäure, als dem vermuteten Spaltungskörper, gut entsprechen.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$
C .....	32.75	32.86
H .....	3.99	4.14
N .....	19.34	19.22

Der Körper ist, wie zu erwarten war, eine einbasische schwache Säure. Mit der berechneten Menge Normalalkalilauge

neutralisiert und im Vakuum eingedunstet, erhält man das Kalisalz in Form von strahligen Krystallmassen. Es läßt sich am besten aus 70prozentigem Alkohol umkrystallisieren; man erhält dann das Salz in flachen, mikroskopischen Tafeln. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Durch Umsetzung mit anderen Metallsalzen erhält man leicht die entsprechenden Verbindungen.

Das Silbersalz, welches sich auch beim Versetzen der wässerigen Lösung der freien Säure mit Silberacetat bildet, ist in Wasser nicht sehr schwierig löslich und läßt sich aus heißem Wasser unzersetzt umkrystallisieren, wobei man es in konzentrisch gruppierten, abgestutzten Prismen erhält. Sein Silbergehalt entspricht gut dem einbasischen Salz.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_5O_4N_2Ag$
Ag . . . . .	42·57	42·65

Das Kupfersalz, durch Umsetzung des Kalisalzes mit Kupfersulfat erhalten, ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich auf Zusatz von Alkohol in Form grüner, sternförmiger Krystalle ab.

Das Bleisalz, in Wasser noch leichter löslich, wird durch absoluten Alkohol als weisses, amorphes Pulver gefällt.

**Abspaltung der zweiten Amidogruppe.** Durch Isolierung des obigen Spaltungskörpers wurde für das eine der Stickstoffatome, welches durch Kali aus dem methylierten Isonitrosokörper abgespalten wird, der Nachweis erbracht, daß es einer  $CONH_2$ -Gruppe entstammt. Die Leichtigkeit der Verseifung und die Zusammensetzung des dabei erhaltenen Spaltungskörpers C sprechen unzweideutig dafür. Die verfügbare Menge an letzterem war leider nicht hinreichend, um von ihm ausgehend zu dem komplett verseiften Derivate zu gelangen.

Es konnte indes konstatiert werden, daß Kali aus ihm ein Atom Stickstoff in Form von Ammoniak abspaltet und daß diese Abspaltung zwar sichtlich langsamer erfolgt, als die Verseifung der oben nachgewiesenen Amidogruppe, jedoch noch ganz erheblich rascher verläuft, wie bei den S. 94 ff. beschriebenen

Spaltungsprodukten des nicht methylierten Isonitrosomalonamids.

Zur quantitativen Verfolgung des Verlaufes der Spaltung wurde in der wiederholt erwähnten Weise vorgegangen. Tabelle XVI enthält das Ergebnis einiger Versuchsreihen.

Tabelle XVI.

Destillationsdauer in Minuten	79	8	3·2	} Anzahl der Moleküle KOH auf 1 Mol. des Methylesters
	66	60	60	
5	64	13	3·6	} Abgespaltener Stickstoff 1 Atom = 100 gesetzt
10	89	20	—	
15	99	—	3·4	
20	102	31	—	
30	106	40	13·2	
50	107·4	—	—	
60	—	62	22·1	

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei dauernder Einwirkung größerer Mengen von Kali mehr als ein Atom Stickstoff — allerdings sehr langsam — auszutreten vermag. Da diese Beobachtung bei mehreren Spaltungen gemacht wurde und nach den angeführten Analysenzahlen und der sorgfältigen Reinigung eine Beimengung des Diamids ausgeschlossen ist, müssen neben der Verseifung in geringem Maße noch anderweitige tiefere Zersetzungen vor sich gehen.

Um nachzuweisen, daß der abgespaltene Stickstoff tatsächlich als Ammoniak austritt, wurden 0·3433 g des Spaltungsproduktes C mit Kalilauge 13 Minuten im Dampfstrom destilliert (1 Molekül Spaltungskörper mit 80 Molekülen KOH in 50 l Wasser) und das Destillat in Normalsalzsäure aufgefangen. Es ergab eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet einen Rückstand von 0·1225 g, welcher mit  $\frac{1}{10}$  normaler  $\text{AgNO}_3$  titriert 22·65  $\text{cm}^3$  verbrauchte, was auf  $\text{ClNH}_4$  umgerechnet 0·1213 g entspricht (= 97·4% N, 1 Atom = 100 gesetzt.)

Es war noch zu ermitteln, ob auch dieses zweite aus dem methylierten Isonitrosomalonamid leicht als Ammoniak abspaltbare Atom Stickstoff einer  $\text{CONH}_2$ -Gruppe entstamme und die eingeführte Methylgruppe sich an die Isonitrosogruppe angelagert habe. Zur Lösung dieser Frage wurde das methylierte Isonitrosomalonamid vollständig verseift, der dabei entstandene Spaltungskörper isoliert und identifiziert.

Durch Vorversuche wurden die geeigneten Verseifungsbedingungen ermittelt. Destilliert man ein Molekül des methylierten Isonitrosomalonamids mit 4 Molekülen KOH in 2 l Wasser gelöst, durch 20 Minuten im Dampfströme, so werden 95% der auf zwei Amidogruppen berechneten Menge Stickstoff als Ammoniak abgespalten. Man neutralisiert hierauf den Destillationsrückstand mit der 4 Molekülen KOH genau äquivalenten Menge Schwefelsäure, wobei stets reichliche Kohlensäureentwicklung und deutlicher Blausäuregeruch bemerkt wurden. Das Spaltungsprodukt (Methylester der Isonitrosomalonsäure) geht zwar beim Ausschütteln mit Äther teilweise in diesen über, läßt sich aber auf diese Weise nur unvollständig gewinnen. Vorteilhafter dunstet man die wässrige Lösung im Vakuum über Schwefelsäure ein und extrahiert den Rückstand mit Äther. Nach Verdunsten desselben hinterbleibt der Körper als rein weiße, krystallinische Masse, vorzugsweise in kurzen Prismen. Er erwies sich bei der Analyse (Substanz A) noch nicht genügend rein. Zur weiteren Reinigung wurde er ins Silbersalz überführt, dieses mit Salzsäure zerlegt und die so gewonnene Säure aus Benzol umkrystallisiert (Substanz B). Zur Analyse wurden die Proben im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Konstantes Gewicht konnte erst nach zehn- bis zwölf-tägigem Belassen im Vakuum erreicht werden. Der eingetretene Gewichtsverlust entsprach nahezu einem Molekül Krystallwasser. Es wurden:

	Gefunden		Berechnet für
	Substanz A	Substanz B	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{N}$
C . . . . .	30·83	—	32·64
H . . . . .	3·63	—	3·43
N . . . . .	10·61	9·86	9·55

Hienach dürfte die Substanz *A* noch mit etwas Monamid *C* verunreinigt gewesen sein. Die gereinigte Substanz entsprach in ihrer Zusammensetzung einer methylierten Isonitrosomalonsäure.

Sie ist in Wasser, Methyl-, Äthylalkohol und Aceton sehr leicht, in Äther leicht, in Benzol und Chloroform schwer, in Petroläther unlöslich. Beim Umkrystallisieren aus Benzol erhält man den Körper in ungemein feinen, verfilzten Nadelchen, die beim (langsamen) Erhitzen ohne Zersetzung bei 90 bis 91° schmelzen; durch weitere Reinigung tritt keine Erhöhung des Schmelzpunktes ein.

Die Verbindung erweist sich als sehr starke Säure zweibasischer Natur. Sie gibt mit Kupfer-, Quecksilber-, Ferro- und Ferrisalzen in den ersten beiden Fällen auch nach dem Abstumpfen mit Ammoniak keine Fällungen, wohl aber mit Blei- und Silbersalzen. Besonders charakteristisch ist ihre Silberverbindung, welche ein ausgeprägtes Krystallisationsvermögen besitzt und sich aus stark verdünnten Lösungen der Säure auf Zusatz von Silbernitrat in langen weißen Nadelchen ausscheidet. Sie läßt sich unzersetzt aus viel siedendem Wasser umkrystallisieren und entspricht in ihrer Zusammensetzung einem zweibasischen Silbersalze der methylierten Isonitrosomalonsäure. Beim Erhitzen detoniert die Verbindung lebhaft. Analysiert wurden Proben von zwei verschiedenen Darstellungen.

	Gefunden		Berechnet für
	Probe I	Probe II	$C_4H_5O_5NAg_2 + \frac{1}{2}H_2O$
Ag . . . . .	58·94	58·60	58·35

Durch die Zusammensetzung und die zweibasische Natur der erhaltenen Säure ist in Verbindung mit der leichten Abspaltbarkeit zweier Stickstoffatome der Nachweis erbracht, daß in dem methylierten Isonitrosomalonamid zwei  $CONH_2$ -Gruppen enthalten sind. Da die methylierte Isonitrosomalonsäure noch nicht beschrieben ist, mußte, um die Identität des erhaltenen Spaltungsproduktes (S. 110) mit ihr nachzuweisen, deren Darstellung versucht werden.

Zu dem Behufe wurde trockener Nitrosomalonester in absolut alkoholischer Lösung mit einem Molekül Natriumalkoholat und einem Molekül Jodmethyl eine halbe Stunde am

Rückflußkühler erhitzt, der Alkohol zum Teil abdestilliert und aus der mit Wasser versetzten Flüssigkeit der methylierte Nitrosomalonester in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt derselbe als ölige, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, die durch ungefähr 5 Minuten langes Kochen mit einer 4 Moleküle KOH entsprechenden Menge einer etwa 20prozentigen Kalilauge verseift wurde. Die wässrige Lösung wurde hierauf mit einer der angewandten Kalimenge genau äquivalenten Menge Schwefelsäure neutralisiert und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt, in Form schwach gelblicher, sternförmig gruppiertes Nadelchen, ein dem oben beschriebenen Spaltungsprodukte in seinen Löslichkeitseigenschaften durchaus ähnlicher Körper, welcher aber erst bei 117 bis 119° unter schwacher Zersetzung schmilzt. Er wurde nun zur Reinigung in das Silbersalz überführt. Dieses zeigte, im Vakuum kurze Zeit getrocknet, einen Silbergehalt von:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3O_5NAg_2 +$	
		$+ \frac{1}{2} H_2O$	$+ H_2O$
Ag . . . . .	57·46 (als AgCl)	58·35	56·97

und krystallisierte in den für das Silbersalz des vorbeschriebenen (S. 56) Spaltungskörpers charakteristischen weißen Nadeln aus. Es wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Salzsäure zerlegt und die so gewonnene Säure aus Benzol umkrystallisiert, wobei sie sich in den charakteristischen feinen verfilzten Nadelchen abschied. Diese zeigten genau den für das reine Spaltungsprodukt gefundenen, ziemlich glatten Schmelzpunkt von 90 bis 91° (ohne Zersetzung).

Dadurch ist nachgewiesen, daß der durch vollständige Verseifung des methylierten Derivates *A* erhaltene Spaltungskörper mit der methylierten Isonitrosomalonsäure identisch ist. Mit Rücksicht auf die früheren Ausführungen ist daher dem methylierten Derivate *A* die normale Struktur eines methylierten Isonitrosomalonamids beizulegen,<sup>1</sup> welcher Umstand eine

<sup>1</sup> Betreffs der Existenz eines zweiten isomeren in der Gruppe NOH methylierten Monamids, welches unter Zugrundelegung dieser Konstitution nach der Theorie zu erwarten ist, sei auf die S. 105 gemachte Bemerkung verwiesen.

weitere Stütze für die auch aus anderen Gründen gemachte Annahme bildet, daß dem Derivate *A* selbst<sup>1</sup> wahrscheinlich nicht die seiner Synthese entsprechende Konstitution eines Isonitrosomalonamids zukommt.

### Beziehung des Derivates *A* zum Nitromalonamid.

Die Auffindung einer Substanz mit reduzierenden Eigenschaften in den Mutterlaugen des Derivates *A* (des Isonitrosomalonamides) S. 121 deutet darauf hin, daß, wie schon nach dem Vergleiche der Bruttoformeln vermutet wurde, das Derivat *A* durch einen Reduktionsprozeß aus dem Nitromalonamid gebildet wird. Vorläufig konnte ein indirekter Beweis für diese Vermutung dadurch erbracht werden, daß das Derivat *A* durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat glatt in das Nitromalonamid zurückgeführt wurde.

Das Permanganat wirkt auf das Derivat *A* in wässriger Lösung unter sofortiger Ausscheidung von Braunstein ziemlich energisch ein. Dagegen findet in stark saurer Lösung die Einwirkung viel langsamer, jedoch unter glatter Bildung des Nitromalonamids statt. Man säuert zu dem Zwecke die wässrige Lösung mit zirka 2 Molekülen Schwefelsäure an und setzt tropfenweise die berechnete Menge Permanganatlösung unter schwachem Erwärmen zu, worauf sich bald die schwer löslichen Nadeln des Nitrokörpers abzuscheiden beginnen. Die Identifizierung der aus 50prozentigem Alkohol umkrystallisierten Verbindung geschah durch Prüfung der Löslichkeitseigenschaften, des Schmelzpunktes, sowie der Form und Zusammensetzung der Silberverbindung. Das im Vakuum gewichtskonstante Salz ergab in Prozenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_4N_3Ag$
Ag . . . . .	42·39	42·48

<sup>1</sup> Diese Annahme erforderte die Voraussetzung, daß mit der Alkylierung eine Umlagerung verbunden sei. Da solche Umlagerungen wiederholt beobachtet worden sind, so hätte sie nichts gezwungenes.

Es wird die nächste Aufgabe sein, ein geeignetes Mittel aufzufinden, welches den umgekehrten Prozeß: die glatte Reduktion des Nitrokörpers zum Derivate *A* bewirkt. Man kann aber schon jetzt in Bezug auf diesen Vorgang mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daß das Nitromalonamid beim Kochen seiner wässerigen Lösung partiell unter Bildung reduzierender Verbindungen zerfällt, die das noch unzersetzt gebliebene Nitromalonamid, indem sie ihm Sauerstoff entziehen, in das Derivat *A* überführen.

### Untersuchung des Derivates *B*.

Das Derivat *B* scheidet sich, wie S. 12 erwähnt wurde, nach starkem Einengen der durch  $2\frac{1}{2}$  Stunden gekochten wässerigen Lösung des Nitromalonamids (1:50) nach längerem Stehen als bräunlichgelbes Pulver ab, das unter dem Mikroskop ein ziemlich einheitliches Bild zeigt. Seine Ausbeute beträgt  $4\frac{1}{2}$  bis 5% der Muttersubstanz.

Nach seinem Verhalten gegen Lösungsmittel und beim Erhitzen schien eine Verbindung von höherem Molekulargewicht vorzuliegen. Es konnte kein Lösungsmittel gefunden werden, in welchem der Körper einigermaßen leicht löslich wäre. Äther, Benzol, Chloroform lösen nichts, Aceton, absoluter Methyl- und Äthylalkohol nur geringe Mengen; relativ am meisten wird von siedendem Wasser und siedendem 50prozentigem Alkohol aufgenommen, ungefähr  $\frac{1}{2}\%$ . Die Löslichkeit in Wasser wird durch Zusatz von starken Alkalien oder Säuren kaum beeinflusst.

Beim Erhitzen bis auf ungefähr  $220^\circ$  verändert sich der Körper überhaupt nicht, dann tritt leichte Verfärbung, bei ungefähr  $260$  bis  $280^\circ$  schwache Sublimatbildung unter stärkerer Bräunung ein; aber selbst über  $310^\circ$  erhitzt, schmilzt der Körper noch nicht.

Die nähere Untersuchung ergab, daß das Derivat *B* nicht einheitlich ist, sondern aus einem Gemenge sehr ähnlicher Stoffe besteht. Zwei davon (Substanz *B I* und *B II*) konnten isoliert werden; doch ist die Existenz noch einer dritten sehr wahrscheinlich.

Substanz *BI*. Behufs ihrer Trennung und Reinigung wurde das fein zerriebene Pulver wiederholt mit kleinen Mengen 50prozentigen siedenden Alkohols extrahiert; die vereinigten ersten Krystallisationen (Probe *Ia*) bildeten ein gelbrotes, aus mikroskopischen, kugeligen Aggregaten, morgensternähnlichen Formen und Doppelkugeln bestehendes Pulver. Es hängt von der Art des Lösungsmittels und der mehr oder minder raschen Ausscheidung ab, in welcher Form der Körper auskrystallisiert. Öfters wurden auch biskuitähnliche Gestalten und Doppelbüschel beobachtet. Beim Erhitzen verhält sich die Substanz wie das Gemenge *B*; das gleiche gilt auch bezüglich der Löslichkeit. In der wässrigen Lösung rufen mineralisaure und essigsäure Metallsalze keine Fällung hervor. Silbernitrat gibt eine sehr geringe, rötliche, amorphe Ausscheidung, die von einer Verunreinigung herrührt.

Kali spaltet sehr leicht Ammoniak ab; es liegt aber kaum das Ammoniumsalz einer Säure vor, da sonst die wohl noch schwerer löslichen Metallsalze aus der wässrigen Lösung ausfallen müßten. Wir haben vielmehr in der Substanz *BI* eine indifferente Verbindung vor uns, die, wie eine spätere Untersuchung erwies, als Polyamid aufzufassen ist.

Der größere Teil der Substanz *Ia* wurde noch einmal mit einer unzureichenden Menge siedenden 50prozentigen Alkohols extrahiert. Die ausfallenden gelbrötlichen Krystalle (Substanz *Ib*) wurden analysiert und zu den im folgenden beschriebenen Spaltungsversuchen verwendet.

Die Analysen beider Proben (*Ia* und *Ib*) gaben, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei nur ein geringer Gewichtsverlust eintrat, die folgenden Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>5</sub> N <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>
	Substanz <i>Ia</i>	Substanz <i>Ib</i>	
C . . . . .	29·78	29·66	29·36
H . . . . .	3·48	3·65	3·70
N . . . . .	33·62	33·60	34·34

Die Körper enthalten auch etwas Asche: *Ia* = 0·36%, *Ib* = 0·31%; diese stammt vermutlich aus den Glasgefäßen, in welchen die wässrige Lösung des Nitromalonamids an-

dauernd gekocht wurde. Obige Zahlen beziehen sich auf asche-freie Substanz. Wie aus denselben zu ersehen ist, ist die Zusammensetzung der Probe Ia durch das Fraktionieren mit 50prozentigem Alkohol kaum geändert worden. Das Atom-verhältnis von  $\frac{N}{C}$  berechnet sich aus den Daten der Analyse zu  $\frac{1}{1.035}$  und als einfachste Formel erhält man den obigen

Ausdruck ( $C_{6.10}H_{9.01}O_{5.12}N_{5.9}$ ). Obwohl dieselbe einen um 0.73% höheren Stickstoffgehalt erfordert als gefunden wurde, dürfte dem reinen Körper doch diese Zusammensetzung zukommen, da das Minus nur 2.1% der gesamten Stickstoffmenge beträgt. Dies rührt wohl von der Beimengung einer stickstoffarmen Substanz her, die zwar nicht durch Umkrystallisieren, wohl aber, wie die Beobachtungen bei dem Körper B II lehrten, durch Ausfällen mit Silbernitrat entfernt werden kann.

Wie bereits erwähnt, spaltet Kalilauge aus dem Körper Ammoniak ab. Der quantitative Verlauf dieser Spaltung wurde nach der wiederholt in Anwendung gekommenen Methode ermittelt. Es wurde  $\frac{1}{2}$  Molekül des als  $C_6H_9O_5N_6$  berechneten Körpers mit 79 (a), beziehungsweise mit  $4\frac{1}{2}$  (b) Moleküle KOH in 66 l Wasser verseift. Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Werte, die auf 6 Atome Stickstoff = 600 bezogen sind.

Tabelle XVII.

Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener Stickstoff, 1 Atom N = 100	
	a	b
6	416	275
12	426	301
18	428	319
24	430	334
30	431	347
42	—	364
50	435	—
60	—	381
80	442	—
115	448	—

Um die maximale, durch saure Verseifung abspaltbare Stickstoffmenge zu ermitteln, wurde  $\frac{1}{2}$  Molekül des als  $C_6H_9O_5N_6$  berechneten Körpers mit  $\frac{50}{2}$  Molekülen  $H_2SO_4$  durch 3 Stunden im Dampfstrom destilliert, hierauf mit Kali neutralisiert und neuerdings mit 79 Molekülen  $KOH$  destilliert. Hierbei gingen die in nachstehender Tabelle verzeichneten Mengen Ammoniak, wie oben berechnet, über.

Tabelle XVIII.

Dauer der Destillation mit Kali in Minuten	Abgespaltener Stickstoff 1 Atom N = 100
6	440
12	447
18	450
24	452
30	453·7
36	454·8

Aus diesen Verseifungsversuchen ist ersichtlich, daß der vorliegende Körper zum Teil sehr leicht als Ammoniak abspaltbaren Stickstoff enthält; selbst geringe Alkalimengen vermögen schon zwei Drittel des gesamten Stickstoffes abzuspalten; im ganzen werden aber sowohl bei dauernder Einwirkung größerer Alkalimengen, als auch bei der sauren Verseifung drei Viertel des Stickstoffes eliminiert. Die gleiche Menge trat auch bei einigen anderen, in den Tabellen nicht aufgenommenen Versuchsreihen aus, bei welchen die Spaltungsbedingungen etwas abgeändert waren. Da die beobachteten Abweichungen bei den einzelnen Bestimmungen sehr gering waren, dürfen wir es als sichergestellt betrachten, daß aus dem Körper *BI* drei Viertel seines Stickstoffes durch die Einwirkung von Alkalien und Säuren als Ammoniak abgespalten werden. Wir sind daher gezwungen, ihm mindestens die doppelte Formel  $= C_{12}H_{18}O_{10}N_{12}$  beizulegen, was ja schon mit Rücksicht auf das Gesetz der paaren Atomzahlen — wenn wir in unserem Falle die Wasserstoffzahl als genügend sicher betrachten dürfen — nötig ist. Leider machte es der Umstand, daß die Verbindung in den gebräuchlichen

Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, unmöglich, das Molekulargewicht direkt zu bestimmen. Die nur in Betracht kommende Siedemethode würde im günstigsten Falle noch immer so kleine Erhöhungen geben, daß schon geringe Verunreinigungen mit einem Körper von niederem Molekulargewichte das Resultat ganz zweifelhaft machen würden.

Eine Abspaltung von Cyanwasserstoff konnte bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bei  $100^\circ$  nicht beobachtet werden; auch nicht in dem Falle, wo vor der Einwirkung der Säure der größte Teil des als Ammoniak eliminierbaren Stickstoffs durch Kali abgespalten worden war. Es war von Interesse, dies zu konstatieren, da aus dem im vorausgehenden beschriebenen Derivat *A* unter diesen Bedingungen mit Leichtigkeit Cyanwasserstoff abgespalten wird.

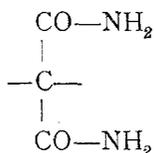
Um zu entscheiden, ob der als Ammoniak abspaltbare Stickstoff Amidgruppen entstamme, wurde das durch Einwirkung von Kali entstehende Spaltungsprodukt zu isolieren versucht. Zu dem Zwecke wurde ein Molekül ( $C_6H_9O_5N_8$ ) des Körpers *BI* mit 4 Molekülen KOH in 10 l Wasser durch 12 Minuten im Dampfströme erhitzt, nach welcher Zeit bereits die 4 Atomen Stickstoff entsprechende Menge Ammoniak nahezu vollständig übergegangen war, hierauf rasch gekühlt und in der Kälte stehen gelassen. Weder so, noch nach Sättigung mit  $CO_2$  fand eine Ausscheidung statt. Es wurde nun die 2 Molekülen KOH entsprechende Menge normaler  $H_2SO_4$  zugefügt und mit Silbernitrat in drei Fraktionen gefällt, von denen die zweite die Hauptfraktion war. Die Vorfraktion war schwach gelblich, die beiden anderen nahezu weiß. Das Salz zersetzte sich beim Erhitzen sehr rasch und mußte mit Vorsicht verbrannt werden. Die Elementaranalyse der im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung — lufttrocken verlor sie hiebei  $1.57\%$  an Gewicht — lieferte die folgenden Zahlen.

	Gefunden	Berechnet für ( $C_6HO_9N_8Ag_4$ ) <sub>n</sub>
C . . . . .	10.78	10.64
H . . . . .	0.17	0.15
N . . . . .	4.54	4.15
Ag . . . . .	63.40	63.81

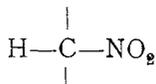
Aus den Analysendaten berechnen sich die Verhältnisse von  $\frac{C}{N} = \frac{3.00}{1.08}$  und von  $\frac{C}{Ag} = \frac{3.00}{1.97}$ , demnach als einfachster Ausdruck die obige Formel.

Diesem Silbersalze würde die freie Säure  $(C_6H_5O_9N_2)_n$  entsprechen. Der Vergleich der Bruttoformeln lehrt, daß sich diese von ihrer Muttersubstanz *BI* ableiten läßt, indem man in letzterer vier Amidogruppen durch vier Hydroxyle ersetzt. Da nun die Silberverbindung tatsächlich einer vierbasischen Säure entspricht, kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit für das Derivat *BI* die Formel  $[C_2HON_2(CONH_2)_4]_n$  aufstellen.

Dasselbe erweist sich somit als Abkömmling des Nitromalonamids, in dem das Kohlenstoff-Stickstoffskelett desselben anscheinend erhalten ist. Ja es ist auch einigermaßen wahrscheinlich, daß noch die Diamidstruktur:



fortbesteht. In Reaktion scheint nur die Gruppe



getreten zu sein, wobei jedoch im Gegensatz zur Bildung des Derivates *A* gleichzeitig mehrere Moleküle (mindestens zwei, sehr wahrscheinlich vier) unter Austritt von Sauerstoff und Wasser sich kondensiert haben. Über die weiteren Bindungsverhältnisse kann vorläufig noch nichts angegeben werden. Bei der schwierigen Beschaffung des Materials ist leider wenig Hoffnung, diese vermutlich komplizierten Verhältnisse aufzuklären. Es wäre hiebei von dem obigen Spaltungskörper  $(C_6H_5O_9N_2)_n$  auszugehen.

Substanz *BII*. Nach der vorgängigen Extraktion der Substanz *BI* mit kleinen Alkoholmengen (S. 114) wurden die

erhaltenen Rückstände mit größeren Mengen verdünnten siedenden Alkohols erschöpft, die beim Erkalten erhaltenen Krystallisationen vereinigt, in kochendem Wasser gelöst und zur Entfernung der wiederholt erwähnten Verunreinigung mit einer geringen Menge Silbernitrat ausgefällt. Nach dem Filtrieren scheiden sich hell zitronengelb gefärbte Krystalle (mikroskopische Drusen- und Keulenformen) ab, die nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisiert und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden (Verlust 0·44%). Die Elementaranalyse ergab folgende auf aschefreie Substanz (0·68% Asche) berechnete Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_6N_6)_n$
C .....	27·77	27·36
H .....	4·17	4·21
N .....	32·28	31·99

Es ist hieraus ersichtlich, daß sich die Substanz *BII* in ihrer Zusammensetzung nur um ein Plus von einem Molekül Wasser von Substanz *BI* unterscheidet, bezogen auf die Formel  $C_6H_9O_5N_6$ . Sie ähnelt derselben auch sonst sehr in ihren Löslichkeitseigenschaften, ihrem Verhalten beim Erhitzen (schwächere Sublimatbildung als bei *BI*) und bei der Einwirkung von Alkalien und Säuren.

Die zur Verfügung stehenden Mengen reichten leider nicht mehr zu einem Abbauversuche aus; es konnte nur der quantitative Verlauf der Spaltung durch Alkalien und Säuren in derselben Weise wie bei Substanz *BI* ermittelt werden. Hierbei stellte sich heraus, daß nahezu sämtlicher Stickstoff als Ammoniak relativ leicht eliminierbar ist. Bildung von Cyanwasserstoff wurde bei der Zersetzung durch Schwefelsäure ebensowenig beobachtet wie bei dem Körper *BI*.

Die stark eingedampften Mutterlauge von *BI* und *BII* lassen beim Stehen ein bräunlichgelbes, in Wasser sichtlich leichter lösliches Pulver ausfallen, welches sich dadurch deutlich von den beiden aus dem Derivate *B* isolierten Bestandteilen unterscheidet; die Mengen reichten jedoch zu weiteren Reinigungsversuchen nicht aus.

## Andere Spaltungsderivate des Nitromalonamids.

In der Mutterlauge der Derivate *A* und *B* sind auch jene Produkte enthalten, die durch die verseifende Wirkung des Wassers auf das Nitromalonamid (siehe S. 63) gebildet werden. Es wurde zur Orientierung der folgende Versuch ausgeführt.

Wenn man das Filtrat von dem in Form des Kupfersalzes abgeschiedenen Derivate *A* mit Schwefelwasserstoff entkupfert, so erhält man sowohl beim Eindampfen auf dem Wasserbade als auch beim freiwilligen Verdunsten im Vakuum über Schwefelsäure und Kalk einen sirupösen, nicht krystallisierenden Rückstand, dessen Verarbeitung vorläufig nur durch Fraktionierung mit Silbernitrat gelang. Es konnte auf diese Weise eine Verbindung — wenn auch noch nicht in ganz reinem Zustande — isoliert werden, die durch partielle Verseifung und Kondensation aus dem Nitrokörper oder dem Derivate *A* gebildet worden sein dürfte. Andererseits wurde dadurch die Anwesenheit einer in größerer Menge vorhandenen Substanz mit deutlich reduzierenden Eigenschaften aufgedeckt, zu deren Isolierung aber eine andere Methode ausfindig gemacht werden muß, da sich die erhaltene Silberverbindung in kurzer Zeit unter Silberabscheidung zersetzt.

Zur Fraktionierung wurde der oben erwähnte, im Vakuum erhaltene Rückstand in wenig Wasser gelöst und in sieben Fraktionen mit Silbernitrat gefällt. Die erste Fraktion war schwach rötlichgelb, die folgenden vier gelblichweiß gefärbt. Bei der Fällung der sechsten Fraktion fielen anfangs gelblichweiße Flocken aus, bald aber trat eine reichliche gelatinöse Fällung ein, die auch bei Lichtabschluß bald nachdunkelte. Die rasch abgesaugte Flüssigkeit ergab zwar auf Zusatz von Silbernitrat keine weitere Ausscheidung, doch erzeugte Alkohol eine der vorigen gleiche Fällung. Von der ersten Fraktion wurden die Silberbestimmungen ausgeführt. Die verwendeten Proben verloren, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 4 bis 5% an Gewicht. Es enthielt.

	Fraktion			
	II	III	IV	V
Ag . . . . .	49·14	50·84	50·31	47·47

Von den gemischten Fraktionen III und IV wurde auch eine Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz (Verlust 4·46%) durchgeführt. Es wurde:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Ag) <sub>n</sub>
C . . . . .	16·55	16·27
H . . . . .	0·88	0·83
N . . . . .	11·83	12·61
Ag . . . . .	50·80	48·62

Die Substanz ist hienach noch nicht ganz rein. Aus den berechneten Atomverhältnissen (C<sub>3·1</sub>H<sub>2·0</sub>N<sub>1·9</sub>Ag<sub>1·07</sub>O<sub>2·83</sub>) ist aber mit Sicherheit zu entnehmen, daß sich der fragliche Körper aus mehreren Molekülen des Nitromalonamids oder des Derivates *A* durch partielle Verseifung ( $\frac{C}{N} = \frac{3·00}{1·84}$ ) unter gleichzeitigem Austritte von Sauerstoff und Wasser gebildet haben müsse. Es liegen hier somit ähnliche Verhältnisse wie bei den Derivaten *BI* und *BII* vor. Eine weitere Bestätigung konnte durch die quantitative Verfolgung der Spaltungen, welche der Körper durch Alkalien und Säuren erleidet, beigebracht werden. In beiden Fällen wird nämlich genau die Hälfte des Stickstoffes und zwar ziemlich leicht als Ammoniak abgespalten.

Die aus dem Silbersalze durch Salzsäure dargestellte freie Verbindung ist in Wasser relativ schwer, in Aceton, Methyl-, Äthylalkohol sehr schwer, in Äther nicht löslich. Beim Erhitzen beginnt sie sich bei etwa 80° stark aufzublähen und zersetzt sich bei etwa 100° unter stärkerer Gasentwicklung. Sie erweist sich als sehr starke Säure, die aus Carbonaten Kohlensäure austreibt und durch mineralsaure Salze der Schwermetalle gefällt wird (Ag-, Hg-, Pb-Fällungen lichtgelb amorph). Die Salze der Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich; aus ihren Lösungen scheiden starke Säuren die freie Verbindung amorph aus. Beim Eindunsten ihrer wässerigen Lösung erhält man die Säure als gelbe, dextrinartige Masse. Es ist vorläufig

nicht gelungen, sie in krystallisiertem Zustande zu gewinnen.

---

Herrn Prof. K. B. Hofmann, in dessen Institute die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, möchte ich für die rege Förderung derselben schon an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank aussprechen.

---