

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

(I. Abhandlung, II. Teil)

von

Dr. Florian Ratz.

Aus dem Institute für medizinische Chemie der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1904.)

Wie im ersten Teil dieser Abhandlung¹ erwähnt wurde, gaben einige das Nitromalonamid betreffende Beobachtungen Anlaß, diesen Körper, der (unabhängig von Richemann und Orton) von Prof. K. B. Hofmann schon anfangs der Neunzigerjahre aufgefunden wurde, einem näheren Studium zu unterziehen. Obwohl die Untersuchung, welche auch auf die in den Amidogruppen alkylierten Verbindungen ausgedehnt wurde, noch nicht abgeschlossen ist, habe ich mit ihrer Veröffentlichung begonnen; ihre Vollendung dürfte noch einige Zeit in Anspruch nehmen und ich möchte mir das zu Beginn der Arbeit von anderer Seite noch nicht betretene Gebiet reservieren.

Es ist zwar noch nicht gelungen, auf synthetischem Wege die Konstitution des Nitromalonamids sicherzustellen (vgl. p. 701 ff.²), eine Reihe analytischer Reaktionen macht es aber doch wahrscheinlich, daß sich das Einwirkungsprodukt der rauchenden Salpetersäure auf Malonamid aus diesem durch Ersatz eines der Methylenwasserstoffe durch die Nitrogruppe ableitet, wobei es

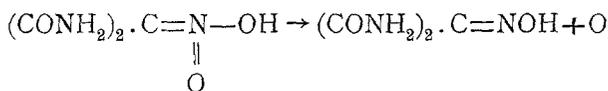
¹ Monatshefte für Chemie. Bd. 25, p. 55.

² Diese Seitenzahlen beziehen sich auf die sovielte Seite dieser Abhandlung.

unentschieden bleibt, ob primär der Isonitrosokörper und aus ihm sekundär der Nitrokörper oder ob letzterer direkt entsteht. Die durch sukzessive Abspaltung der CONH_2 -Gruppen gelungene Zurückführung auf Derivate des Nitromethans, sowie das Verhalten bei der Bromierung wäre mit der Auffassung, daß ein Nitro- beziehungsweise Isonitrosokörper vorliegt, wohl vereinbar; doch nötigt die Unsicherheit der Konstitution des ersten Abbauproduktes, das später als Nitroacetamid angesprochen wird, noch zu einer gewissen Reserve.

Es war bisher möglich, das Nitromalonamid in dreifacher Weise zu spalten, wodurch zum Teil Argumente für die vorläufig angenommene Konstitution erbracht wurden.

a) Durch Kochen seiner wässerigen Lösung tritt vorwiegend Umwandlung in das entsprechende Isonitrosoderivat (Isonitrosomalonalamid) ein (l. c. p. 12, 20), eine Umsetzung, welche bisher ganz vereinzelt dasteht. Setzt man die Anwesenheit einer Nitrogruppe voraus, so ist diese Reaktion nicht recht verständlich, sie läßt sich aber durch Annahme einer Isonitrogruppe befriedigend erklären.



Die Bestimmung der Leitfähigkeit des Nitromalonamids ist noch ausständig; sie soll gemeinschaftlich mit einer Reihe in dieser Richtung zu untersuchender Derivate ausgeführt werden. Für den vorliegenden Fall ist es aber überdies irrelevant, ob der freie Nitrokörper schon in wässriger Lösung isomerisiert ist; es ließ sich nämlich nachweisen, daß beim Kochen der Lösung des Nitromalonamids die Bildung seines Ammoniumsalzes stattfindet und diese wäre ja, falls überhaupt ein Nitrokörper vorliegt, schon mit einer partiellen Isomerisierung verbunden. Die Vermutung, daß durch Zusatz von Ammoniak die Bildung des Isonitrosomalonalamids wesentlich befördert würde, bestätigte sich zwar nicht, doch kann dies ebensowohl darin begründet sein, daß der für die Entstehung des Isonitrosoderivates nötige reduzierende Körper nicht in größerer Menge oder nicht entsprechend schnell gebildet wird. Einen Reduktions-

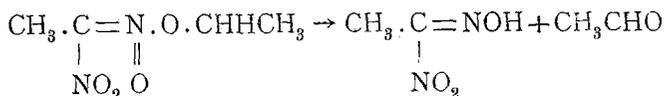
prozeß können wir ja nach den einschlägigen Untersuchungen von Hantzsch und Bamberger, welchen die Reduktion einiger Nitrokörper zu Oximen bereits gelungen ist, voraussetzen. In unserem Falle dürfte es wohl ein sekundäres Reduktionsprodukt sein — etwa Ameisensäure, deren Bildung durch partiellen Zerfall nicht reduzierten Nitromalonamids naheliegend wäre — welches diese reduzierende Wirkung ausüben würde. Besonderen Versuchen ist die Ermittlung geeigneter Reduktionsmethoden vorbehalten, die dann die Umwandlung in das Isonitrosoderivat ebenso glatt ermöglichen sollen, wie Permanganat in saurer Lösung die Rückbildung zum Nitrokörper gestattet (l. c. p. 59).¹

Auch auf indirektem Wege dürfte übrigens die Überführung zum Isonitrosomalonamid gelingen. Wie in Übereinstimmung mit Richemann und Orton gefunden wurde, gelingt es nämlich weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, den Nitrokörper durch Einwirkung von Jodalkyl auf sein Silber Salz zu alkylieren; es wird vielmehr der ursprüngliche Nitrokörper wieder in Freiheit gesetzt (l. c. p. 5), was gewiß nur als sekundärer Vorgang gedeutet werden kann. Nef² hat nun für den Alkylierungsprozeß des Dinitroäthansilbers nachgewiesen, daß durch intramolekulare Oxydation aus dem primär gebildeten Alkyläther Äthyl-Nitroisäure neben Acetaldehyd entsteht, die sekundär aus überschüssigem Silbersalze Dinitroäthan abspaltet. Analog wäre für den vorliegenden Fall zu erwarten, daß der primär gebildete, aus dem Isonitrokörper abgeleitete Ester durch innere Oxydation in Formaldehyd und Isonitrosomalonamid zerfällt, welches letzteres dann Nitromalonamid

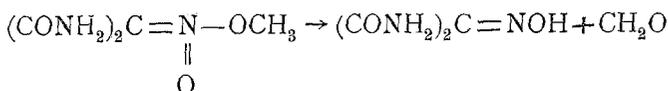
¹ Es sei schon hier bemerkt, daß das Dimethylnitromalonamid, über welches im dritten Teil dieser Abhandlung berichtet werden wird, durch Wasser gleichfalls die Umwandlung in ein Isonitrosoderivat erfährt. Da unter den Einwirkungsprodukten aber auch Dimethylmesoxamid aufgefunden wurde, das mit Hydroxylamin glatt in den gleichen Isonitrosokörper überführt werden konnte, so ist zu berücksichtigen, daß die obige Umwandlung in das Isonitrosoderivat möglicherweise gar kein primärer Vorgang ist, sondern eine sekundäre Reaktion zwischen den primären Spaltungsprodukten: Mesoxamid und Hydroxylamin, die unter den gegebenen Bedingungen allerdings nicht isolierbar wären.

² Liebig's Annalen der Chemie, 280, 286.

in Freiheit setzt. Dem ersteren Vorgang, der durch die Gleichung:



ausgedrückt ist, entspricht der vorliegende:



Ich werde diesen Gegenstand, der auch in anderer Hinsicht von Interesse ist, noch näher verfolgen und meine darauf bezüglichen Versuche gelegentlich der Besprechung des in den Amidogruppen alkylierten Produktes, das sich bei der Alkylierung anscheinend nicht analog verhält, berichten.

b) Mit konzentrierter Salzsäure zerfällt Nitromalonamid leicht und glatt in Hydroxylamin, Ameisensäure, Ammoniak und Kohlensäure. Da Hydroxylamin und Ameisensäure jene Produkte sind, welche (wie schon von Viktor Meyer gefunden wurde), aus Nitromethan bei dessen hydrolytischer Spaltung unter dem Einfluß konzentrierter Salzsäure geliefert werden, so scheint auch diese Spaltung zu Gunsten der bisherigen Konstitutionsauffassung des Nitromalonamides zu sprechen. Im besonderen sei auf die folgenden Ausführungen verwiesen.

c) Während die Einwirkung konzentrierter Salzsäure relativ rasch zum vollständigen Zerfall des Nitromalonamides führt, gelingt es durch Alkalien bloß eine der angenommenen CONH_2 -Gruppen, und zwar ziemlich glatt abzuspalten. Man erhält neben Cyansäure ein Spaltungsderivat, das man unter Zugrundelegung der für das Nitromalonamid geläufigen Konstitutionsformel als das bisher unbekannte Nitroacetamid $\text{CONH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NO}_2$ anzusprechen geneigt wäre. Ob ihm wirklich diese Konstitution zukommt, mit der einige seiner Reaktionen im Einklang stünden, ist noch fraglich, da die darauf bezüglichen, derzeit nicht abgeschlossenen Untersuchungen bisher noch kein definitives Ergebnis geliefert haben. Bezüglich seiner näheren

Eigenschaften (Spaltung mit Alkalien und Säuren, Einführung von Brom, Alkylierung und Reduktion) und der sich daraus für seine Konstitution ergebenden Schlüsse sei auf den speziellen Teil verwiesen.

Besondere Bedeutung gewinnt dieser Körper noch durch seine Beziehung zur Fulminursäure, welche nach den Arbeiten von Steiner,¹ sowie von Nef² als Cyanderivat des entdeckten Nitroacetamids aufzufassen ist, deren Synthese aber bisher noch aussteht. Ich hoffe in kurzem über positive Resultate meiner darauf bezüglichen synthetischen Versuche berichten zu können.

I. Reaktionen des Nitromalonamids.

1. Spaltung des Nitromalonamids durch konzentrierte Salzsäure.

Gegen Einwirkung verdünnter Säuren ist Nitromalonamid relativ beständig; beim Erhitzen mit denselben tritt allmählich Verseifung der Amidogruppen ein und im ganzen werden 2 Atome Stickstoff als Ammoniak eliminiert (Abt. I, 1. Teil, p. 6). Rücksichtlich seiner vermuteten Verwandtschaft mit Nitromethan war es auch von Interesse, zu ermitteln, wie sich das Nitromalonamid gegen konzentrierte Säuren verhält.

Erwärmt man das Nitromalonamid mit konzentrierter Salzsäure im Wasserbade (1 g mit 5 cm^3 HCl 1·15), so tritt unter starker Gasentwicklung im Verlaufe von ungefähr einer Stunde vollständige Lösung des Nitromalonamids ein. Um die Natur des sich entwickelnden Gases kennen zu lernen, wurde die Reaktion auch im geschlossenen Rohr bei 100° vorgenommen und das beim Öffnen des Rohres unter starkem Drucke austretende Gas aufgefangen. Es erwies sich als Kohlensäure. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, im Dampfströme destilliert und die Destillate partienweise aufgefangen. Dieselben waren von Salzsäure so gut wie frei, reagierten aber stark sauer, reduzierten energisch Silbernitrat und Quecksilberchlorid und ergaben nach Neutralisation mit Natronlauge

¹ Berl. Ber. IX. 784.

² Lieb. Ann. 280, 328.

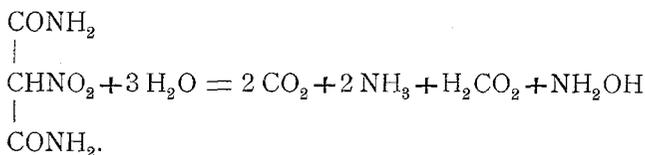
und Eindampfen einen aus Ameisensaurem Natrium bestehenden Rückstand. Die Ameisensäure wurde, abgesehen von ihrem Reduktionsvermögen gegenüber Silber- und Quecksilbersalzen, durch die Reaktion mit neutralem Eisenchlorid, Quecksilberoxydulnitrat und durch die Kohlenoxydreaktion unzweifelhaft identifiziert.

Der Destillationsrückstand wurde abgedampft und der von organischer Substanz nahezu frei befundene Trockenrückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der hierbei unlöslich gebliebene Anteil erwies sich als Chlorammonium; aus der alkoholischen Lösung schied sich nach starkem Einengen salzsaures Hydroxylamin, mit etwas Chlorammonium vermengt, ab. Das Hydroxylamin wurde durch sein Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, sowie nach der von Viktor Meyer¹ angegebenen Methode als Benzophenoxim identifiziert, indem ein Teil der blätterigen Kristalle mit der dreifachen Menge Benzophenon und etwas Alkohol im geschlossenen Rohre durch 4 Stunden auf 100° erhitzt, der Rohrinhalt mit Wasser verdünnt, mit Kalilauge stark alkalisch gemacht, von unzersetztem Benzophenon abgesaugt und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert wurde. Die hierbei erhaltene Fällung zeigte nach dem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 142° und erwies sich dadurch sowie nach seinen Löslichkeitseigenschaften als Benzophenoxim.

Die Spaltung wurde auch quantitativ verfolgt. Die Menge des gebildeten Hydroxylamins wurde nach der Methode von Schwarz durch Titration eines aliquoten Teils mit Jodlösung bestimmt und hiebei 22·88% statt 22·47% gefunden. Die durch Destillation im Dampfströme isolierte Ameisensäure betrug 26·3% des Ausgangsmaterials (berechnet 31·3% für ein Molekül CH_2O_2) und die bei der Zersetzung entwickelte Kohlensäure wurde in genäherter Bestimmung zu 53·2% gefunden (berechnet 59·9% für 2 Moleküle CO_2).

Die Spaltung verläuft somit nahezu quantitativ nach der Gleichung

¹ Berl. Ber., 23, 3528.



Nach derselben könnte man vermuten, daß zunächst nach Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure Nitromethan gebildet werde, welches dann die bekannte hydrolytische Zersetzung in Ameisensäure und Hydroxylamin erfahren würde. Der rasche und glatte Zerfall in diese Produkte, der sowohl dem Nitromalonamid als dessen erstem durch Einwirkung von Alkalien erhaltenen Abbauderivate (p. 705) eigen ist, macht aber die intermediäre Bildung von Nitromethan (das übrigens als solches nie nachgewiesen ward) nicht sehr wahrscheinlich. Es sei in dieser Hinsicht auf die Erörterungen p. 721 hingewiesen, welche sich auf die Spaltung des erwähnten Abbauproduktes beziehen und die auch auf das Nitromalonamid selbst anwendbar sind.

2. Einwirkung von Brom auf Nitromalonamid.

Gibt man zu Nitromalonamid, das in Wasser aufgeschlämmt ist, Bromwasser, so tritt unter Lösung des Nitromalonamids sehr rasch Absorption des Broms, und zwar so lange ein, bis auf ein Molekül Nitromalonamid gerade 2 Atome Brom zugesetzt sind. Fährt man mit dem Zusatze von Brom fort, so wird dies auch bei längerem Stehen nicht mehr aufgenommen. Läßt man die bromierte Lösung im Vakuum freiwillig über Schwefelsäure und Kalk auf etwa ein Drittel des Volums eindunsten, so scheiden sich große farblose Nadeln ab. Beim völligen Verdunsten der Mutterlauge tritt selbst im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung unter Bromabspaltung und Rückbildung von Nitromalonamid ein.

In besserer Ausbeute und auf weniger umständliche Weise erhält man den Körper, wenn man dem mit Wasser zu Brei angerührten Nitromalonamid in einem Stöpselglase etwas mehr als die berechnete Menge Brom zusetzt, unter wiederholtem kräftigen Schütteln einige Zeit stehen läßt, dann scharf absaugt und die abgepreßte Masse aus nicht zu wenigem heißen, konzentrierten Alkohol umkristallisiert.

Dieser Körper erweist sich in Aceton und Methylalkohol sehr leicht löslich, schwieriger in kaltem Wasser und Äthylalkohol, noch schwieriger in Benzol, Chloroform und Äther und unlöslich in Ligroin. Aus heißem Wasser und Alkohol kristallisiert er in meist sternförmig gruppierten, weißen Nadeln; aus siedendem Benzol in äußerst feinen, verfilzten Nadelchen. Er schmilzt glatt und ohne Zersetzung bei 131 bis 132°; bei wiederholtem Umkristallisieren ändert sich der Schmelzpunkt nicht.

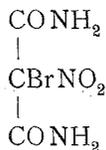
In seiner Zusammensetzung entspricht der Körper einem Monobromsubstitutionsprodukte des Nitromalonamids. Im Vakuum bleibt er gewichtskonstant, und es ergeben:

0·2167 g mit Kalk geglüht, 0·1789 g AgBr.

	Gefunden	Berechnet für C ₃ H ₄ O ₄ N ₃ Br
Br.	35·19	35·36

Dieses Bromderivat erwies sich als sehr labile Verbindung. Man kann es zwar bei sehr schnellem Arbeiten und nicht zu konzentrierten Lösungen aus siedendem Wasser umkristallisieren; kocht man aber durch einige Minuten, so tritt tieferer Zerfall ein und mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich bromiertes Nitromethan. Der gleiche Zerfall wird auch durch Alkalien in konzentrierter Lösung bewirkt.

Dem Körper können nach seiner zu vermutenden Konstitution



saure Eigenschaften nicht zukommen. Sein Verhalten scheint aber damit in Widerspruch zu stehen. Verreibt man ihn nämlich mit Wasser und setzt sehr verdünnte Alkalien zu, so tritt rasch Lösung ein und aus der wässerigen Lösung wird durch Silbernitrat ein weißes Salz gefällt, während die nicht alkalisierte wässrige Lösung keine Fällung gibt. Der Vorgang sieht auf das täuschendste einer Salzbildung gleich. Durch die

nachstehenden Versuche wurde jedoch ermittelt, daß dieselbe kein primärer Vorgang, sondern die Folge einer eigentümlichen Spaltung des Körpers ist.

a) Es wurde ein Molekül des Bromderivates in Wasser gelöst, mit einem halben Molekül verdünnten Ammoniaks und darauf mit ungefähr $1\frac{3}{4}$ Molekülen Silbernitrat versetzt. Es begann sich sofort ein feiner weißer Niederschlag abzuscheiden, der nach 90 Minuten langem Stehen abgesaugt und gewaschen wurde. Das Filtrat schied bei längerem Stehen noch weiter geringe Mengen eines weißen kristallinischen Pulvers ab. Die im Vakuum gewichtskonstante Substanz *a* wurde analysiert.

b) Es wurde ein Molekül Bromderivat in wässriger Lösung mit $\frac{9}{10}$ Molekülen verdünnter Kalilauge versetzt, mit einem Molekül Silbernitrat gefällt, der Niederschlag nach 15 Minuten abgesaugt, gewaschen und die im Vakuum bis zu konstantem Gewicht getrocknete Substanz *b* analysiert.

Von der Substanz *a* lieferten:

0·2370 g: 0·2354 g AgBr.

0·1975 g bei 16·6° und 728·9 mm: 22·35: cm³ N.

Von der Substanz *b* lieferten:

0·2138 g: 0·2107 g AgBr.

0·2022 g bei 15·45° und 729·8 mm: 23·15 cm³ N.

	Gefunden	
	Substanz <i>a</i>	Substanz <i>b</i>
Ag	57·06	56·61
N	12·63	12·87

Obwohl somit unter verschiedenen Bedingungen Salze von nahezu gleicher Zusammensetzung erhalten wurden, schien deren Einheitlichkeit doch zweifelhaft, da sich aus den Mittelzahlen der Analysen als einfachstes Verhältnis von $\frac{\text{Ag}}{\text{N}}$ gleich $\frac{4}{7}$ berechnet. Die Elementaranalyse, welche mit Substanz *b* ausgeführt wurde, führte gleichfalls auf sehr komplexe Formeln.

Es ergaben von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz:

0·2121 g 0·0847 g CO₂ und 0·01297 g H₂O.

	Gefunden	Berechnet für Ag ₄ C ₇ H ₅ O ₉ N ₇
C	10·89	11·01
H	0·68	0·66
N	12·87	12·88
Ag	56·61	56·58

Aus den Analysenzahlen berechnet sich zwar das Verhältnis von $\frac{C}{N}$ genau wie $\frac{1}{1}$ und die aus dem einfachsten Formelausdruck berechneten Prozentzahlen stimmen sehr gut mit den gefundenen überein. Und doch ist die Bildung einer so komplexen Verbindung immerhin sehr unwahrscheinlich. Auch deutet der Umstand, daß sich ein Teil der Silberverbindung in verdünnter Salpetersäure leicht, der andere unter schwacher Gasentwicklung schwierig löst, sowie die Auffindung einer silberärmeren Fällung auf ein Gemenge hin. Bei fraktionierter Fällung einer größeren Menge mit Silbernitrat wurde nämlich in einer der späteren Fraktionen ein Salz mit bloß 45·76% Ag erhalten.

Es konnte mit einiger Sicherheit die isolierte Silberverbindung als ein Gemenge der Silbersalze von Cyansäure und Nitromalonamid nachgewiesen werden. Bei Zerlegung mit etwas weniger als der theoretischen Menge Salzsäure wurde stets nur Nitromalonamid isoliert, und zwar bei den Fraktionen mit niederem Silbergehalt mehr als bei denen mit höherem. Da das Kohlenstoff-Stickstoffverhältnis beim Nitromalonamid ebenso wie bei dem Gemenge $\frac{1}{1}$ ist, so darf mit einiger Wahrscheinlichkeit auch für den zweiten Bestandteil das gleiche Verhältnis vermutet werden. Seine Isolierung durch Zerlegung des Silbersalzes gelang jedoch niemals. Diese Tatsache im Verein mit der bei der Lösung in verdünnter Salpetersäure gemachten Beobachtung, daß sich ein Teil leicht, der

andere schwierig löst, läßt die Anwesenheit von cyansaurem Silber vermuten, und in der Tat stimmen die gefundenen Analysenzahlen nahezu auf ein Gemenge der Silbersalze von 3 Molekülen Nitromalonamid und 5 Molekülen Cyansäure; auch eine andere Beobachtung spricht noch für die Bildung von Cyansäure.

Das Auftreten von Nitromalonamid neben Cyansäure bei der Spaltung des Bromderivates kann nur durch eine sekundäre Reaktion erklärt werden, es wäre denn, daß dem letzteren ein höheres Molekulargewicht zukäme. Es wurden deshalb in mehreren Lösungsmitteln Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt, die mit einiger Wahrscheinlichkeit für die einfache Formel $C_3H_4O_4N_3Br$ sprechen. Die kryoskopische Bestimmung in Eisessig ergab den normalen Wert, die Siedemethode in Äther und Alkohol ergab etwas zu hohe Werte, die aber doch dem einfachen Molekulargewicht näher liegen als dem doppelten.

Bestimmung in Eisessig:

0·56prozentige Lösung, ¹ Depression 0·108°,	
	Molekulargewicht 202
1·85prozentige Lösung, Depression 0·309°,	
	Molekulargewicht 233
	Mittel . . . 217·5

Bestimmung in Äther:

0·977prozentige Lösung, Siedepunktserhöhung 0·071°,	
	Molekulargewicht 280

Bestimmung in absolutem Alkohol:

5·15prozentige Lösung, Siedepunktserhöhung 0·227°,	
	Molekulargewicht etwa ² 290
	» » berechnet . . 226

Bei der Bestimmung in ätherischer Lösung wurde die Substanz in geringem Überschusse zugesetzt und die in Lösung gegangene Menge in einem aliquoten Teile bestimmt.

¹ Die Prozentangaben beziehen sich stets auf 100 Teile Lösungsmittel.

² Vgl. die folgenden Ausführungen.

Die durch die obigen Versuche nachgewiesene Spaltung, welche das Bromderivat erleidet, konnte in befriedigender Weise durch sein Verhalten in alkoholischer Lösung aufgeklärt werden. Der Körper läßt sich aus siedendem Alkohol zwar ohne Zersetzung umkristallisieren und man kann die absolut alkoholische Lösung auch einige Zeit kochen, ohne daß sich eine Zersetzung bemerkbar machte. In Gegenwart gewisser Stoffe (wie freie Alkalien, Natriumacetat) tritt aber selbst bei sehr geringen Mengen der letzteren eine Spaltung ein, die sich bei der Molekulargewichtsbestimmung durch eine relativ rasche Erhöhung des Siedepunktes verrät.

Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse zweier darauf bezüglicher Versuche. Im Falle *A* wurde die Erhöhung an einer 5·154prozentigen, absolut alkoholischen Lösung ohne Zusatz beobachtet. Im Falle *B* wurden einer 4·87prozentigen Lösung, nachdem durch 2 Minuten langes Kochen der Körper vollständig in Lösung gegangen war, 3 Moleküle Natriumacetat auf 100 Moleküle Bromderivat zugesetzt. Die Siedepunktserhöhungen sind in beiden Fällen in Molekulargewichte umgerechnet.

<i>A.</i>		<i>B.</i>	
Siededauer in Minuten	Berechnetes Molekulargewicht	Siededauer nach Zugabe des Na Ac	Berechnetes Molekulargewicht
4	283	2	215
5	280	4	202
6	277	6	188
7	270	8	181
12	264	12	170
14	263	16	165
konstant		32	156
		konstant	

Es ist bemerkenswert, daß im Falle *A* nach 24 Minuten langem Sieden auf Zusatz von Natriumacetat keine nennenswerte Siedepunktserhöhung eintrat. Es deutet dies darauf hin,

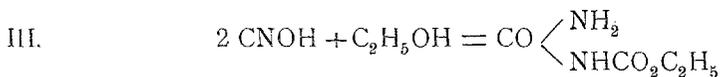
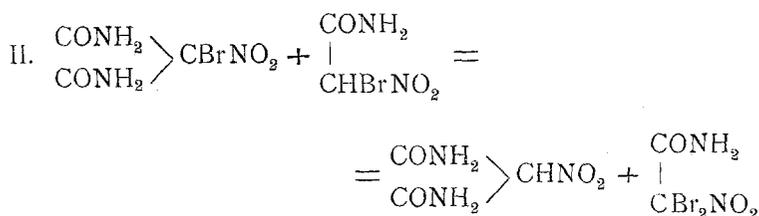
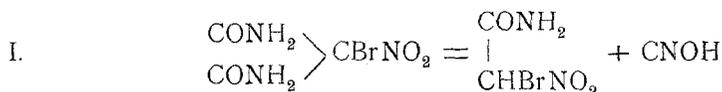
daß schon durch anhaltendes Kochen der reinen alkoholischen Lösung an sich irgendwelche Veränderungen bewirkt werden. Aus diesem Grunde dürfen wir auch das aus der konstant bleibenden Siedepunktserhöhung sich berechnende Molekulargewicht von 263 nicht dem ursprünglichen Körper zuteilen, vielmehr scheint demselben, wie man aus dem ungefähren Verlaufe bei Versuch *A* entnehmen kann, etwa 290 zu entsprechen, somit annäherungsweise die bei Anwendung von Äther gefundene Zahl.

In Gegenwart des katalytisch wirkenden Natriumacetats ergibt sich als schließliches Molekulargewicht 156 (Versuch *B*). In einem anderen Versuche wurde 159 gefunden. Es entspricht dies ziemlich genau einer Dissoziation zweier Moleküle von 226 in 3 Moleküle.

In Übereinstimmung damit stehen die bei der Isolierung der Spaltungsprodukte gemachten Wahrnehmungen. Erhitzt man die alkoholische Lösung des Bromderivates im geschlossenen Rohr für sich durch etwa eine halbe Stunde oder mit einer Spur Natriumacetat oder Alkali einige Minuten, so scheiden sich beim Erkalten die schwerlöslichen kristallinischen Blättchen des Nitromalonamids ab. Die Menge desselben entspricht ungefähr einem Molekül, bezogen auf 2 Moleküle Bromderivat. Als zweites Spaltungsprodukt wurde das p. 723 beschriebene Dibromsubstitutionsprodukt des Nitroacetamids isoliert, das bei nicht zu langem Erhitzen gleichfalls in einer der theoretischen angenäherten Menge erhalten wird. Endlich wurde noch ein drittes Produkt aufgefunden, das nach seinen Löslichkeits-eigenschaften und seinem Schmelzpunkte von 186° aller Wahrscheinlichkeit nach mit Allophansäureester identisch ist. Die erhaltenen Mengen waren zu einer Analyse leider unzureichend.

Das Auftreten dieser Produkte ist nur verständlich, wenn wir annehmen, daß zunächst ein Molekül des Bromderivates unter Bildung von Cyansäure zerfällt (I) und daß das intermediär entstandene Monobromnitroacetamid (siehe p. 726) sich mit einem zweiten Molekül des Bromderivates zu Nitromalonamid und Dibromnitroacetamid umsetzt (II). Bei der zuerst beschriebenen Spaltung in wässriger Lösung wird die gebildete

Cyansäure als Silbersalz gemeinschaftlich mit dem des Nitromalonamids ausgefällt, während bei der Spaltung in alkoholischer Lösung sich die Cyansäure, insoweit sie nicht sofort zerfällt, mit dem Alkohol unter Bildung von Allophansäureester (III), möglicherweise auch von Urethan umsetzt.

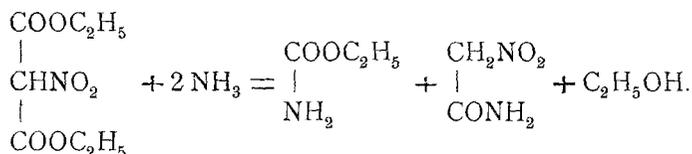


Nach den bei der Isolierung der Spaltungsprodukte gemachten Beobachtungen dürfte in alkoholischer Lösung wohl der größte Teil der gebildeten Cyansäure zerfallen. Daß trotzdem bei der Siedemethode in Anwesenheit von Spuren von Natriumacetat die der obigen Gleichung entsprechende Siedepunktserhöhung gefunden wurde, dürfte seinen Grund in sekundären Zersetzungen des gebildeten Dibromnitroacetamids finden (vgl. p. 724).

Eine Verifizierung der zur Erklärung der definitiven Spaltungsprodukte angenommenen Reaktionsgleichung (II) soll durchgeführt werden, sobald das bereits auf anderem Wege erhaltene Monobromnitroacetamid (siehe p. 726) in genügender Menge zur Verfügung steht. Sollte sich dieses unter den angeführten Bedingungen mit dem Bromnitromalonamid aber nicht in der gedachten Weise umsetzen, so müssen wir für dieses eine andere Konstitution unter Zugrundelegung eines höheren Molekulargewichtes annehmen. Die normalen Zahlen bei Anwendung von Eisessig wären dann durch eine in diesem Lösungsmittel eingetretene Dissoziation zu erklären.

3. Einwirkung von Ammoniak auf den Nitromalonester.

Die einzige Möglichkeit, zu dem Nitromalonamid auf anderem als dem bisherigen Wege zu gelangen und dadurch einen Beitrag zur Lösung seiner Konstitutionsfrage zu liefern, liegt in der nachträglichen Einführung der Amidogruppen in die bereits nitrierte Malonsäure. Die letztere ist als solche nicht beständig, sondern nur in ihren Estern bekannt, auf die Franchimont und Klobbie¹ anlässlich ihrer eingehenden Untersuchung über die Einwirkung der »reellen« Salpetersäure auf aliphatische Körper gestoßen sind. Durch die nachstehenden Versuche wird der Nachweis erbracht, daß der nitrierte Malonester gegen Ammoniak sehr resistent ist und mit dem Eintritt bloß einer Amidogruppe schon eine Eliminierung der zweiten äthylierten Carboxylgruppe verbunden ist im Sinne der Gleichung



Behufs Darstellung des Ausgangsmaterials wurde zunächst in der von den obigen Autoren angegebenen Weise verfahren. Beläßt man die Mischung des auf -14° abgekühlten Malonesters und der ebenso gekühlten allmählich zugesetzten Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.52 in der Kälte, so wird in der von den Autoren angegebenen Zeit von einer halben Stunde nur ein geringer Anteil, etwa 10 bis 15% nitriert, andererseits tritt beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur bald eine tiefergehende Einwirkung der Salpetersäure unter erheblicher Erwärmung ein. Es erwies sich als vorteilhaft, die Reaktionsdauer bedeutend auszudehnen (auf etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden) und das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur immer so lange stehen zu lassen, bis Erwärmung eintritt. Kühlt man dann jedesmal rasch durch kurze Zeit in der Kältemischung ab, so gelingt es, ungefähr

¹ Recueil des travaux chimiques, VIII, 283 f.

60% des Malonesters zu nitrieren. Zur Isolierung des nitrirten Produktes wurde die Lösung zu etwas mehr als der berechneten Menge Natriumbicarbonat, das mit Wasser aufgeschlämmt und in der Kältemischung gut gekühlt war, allmählich zugegeben, der unveränderte Malonester mit Äther ausgeschüttelt, mit verdünnter kalter Schwefelsäure angesäuert und die saure Lösung mit Äther extrahiert. Zur direkten Gewinnung des Ammoniumsalzes wurde die ätherische Lösung mit absolut alkoholischem Ammoniak versetzt, wobei ein aus feinen, flimmernden, goldbronzefarbig glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde scharf abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Er ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwieriger mit gelber Farbe löslich, in Äther fast unlöslich. Aus siedendem absoluten Alkohol umkristallisiert, bildet er gelblichweiße fettglänzende Schuppen von sechseckigen Tafeln, die beim Erhitzen unter Zersetzung, jedoch ziemlich scharf bei 152 bis 153° schmelzen. Säuert man die wässrige Lösung an, so scheidet sich der freie Nitroester in öligen Tropfen aus.

Von der im Vakuum bis zu konstantem Gewichte getrockneten Substanz lieferten:

0·2125 g: 0·2948 g CO₂ und 0·1145 g H₂O.

0·2409 g bei 18·6° und 732·2 mm: 28 cm³ N.

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₁₄ O ₆ N ₂
C	37·84	37·81
H	5·99	6·35
N	12·92	12·64

Die gefundenen Zahlen entsprechen somit vollkommen denen eines Ammoniumsalzes des Nitromalonesters.

Es wurde nun die Einführung der Amidogruppen durch Einwirkung wässrigen und alkoholischen Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur und im geschlossenen Rohr bei 100° versucht. Es sei gleich bemerkt, daß in keinem Falle die Bildung von Nitromalonamid beobachtet werden konnte. Bei gewöhnlicher Temperatur bemerkt man selbst bei mehrtägigem Stehen mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak überhaupt

keine Einwirkung, und selbst bei 100° bleibt in Gegenwart der 15- bis 20fachen Menge konzentrierten wässerigen Ammoniaks innerhalb 30 bis 45 Minuten der größte Teil unangegriffen. Diese große Resistenz ist sehr bemerkenswert, da der Malonester, wie bekannt, mit wässerigem Ammoniak sehr leicht reagiert. Es liegt darin eine gewisse Analogie zu dem Verhalten der alkylierten Malonester. Wie ich anlässlich des Studiums der alkylierten Malonamide bereits vor einigen Jahren wahrgenommen habe, ist der Eintritt von Alkylgruppen in den Malonester von sehr großem Einflusse auf die Geschwindigkeit der Umsetzung mit Ammoniak. Es steigt die Resistenz der Ester mit dem Gewichte der Alkylgruppe oder der Alkylgruppen, welche die Methylenwasserstoffe substituieren, und zwar ist der Dialkylester wesentlich resistenter als der isomere Monoalkylester. Eine ausreichende Erklärung für diese Tatsache ist noch ausständig; da andere strukturelle Erwägungen dabei so gut wie ausgeschlossen sind, können wir nur die sterische Anordnung der Atomgruppen, durch welche vielleicht eine schützende Wirkung ausgeübt wird, als eine der Ursachen annehmen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit so erheblich verringert. Vielleicht liegen in unserem speziellen Falle ähnliche Verhältnisse vor, indem die mit Ammoniak abgesättigte Isonitrogruppe eine solche schützende Wirkung auf die beiden in die Carboxylgruppen eingetretenen Äthyle ausübt. Immerhin sind aber in diesem Falle auch noch strukturelle Einflüsse sehr wohl denkbar.

Dehnt man die Einwirkung wässerigen oder alkoholischen Ammoniaks auf den Nitroester so lange aus, bis er in wahrnehmbarer Menge angegriffen wird, so tritt gleichzeitig eine Spaltung desselben ein. Da als Hauptreaktionsprodukt ein Körper isoliert wurde, der auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Nitromalonamid gebildet wird, so wurden die Versuchsbedingungen so gewählt, daß sie die Isolierung auch geringer Mengen von Nitromalonamid ermöglichen sollten.

Zu dem Zwecke wurde ein Teil des Ammoniumsalses des Nitroesters mit 10 Teilen absolut alkoholischen Ammoniaks im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, der Rohrinhalt nach je halbstündiger Einwirkungsdauer gut gekühlt, die aus-

geschiedenen Kristallisationen abgesaugt und das Filtrat weiter erhitzt. Selbst nach dreistündigem Erhitzen war noch ein erheblicher Anteil unzersetzten Nitroesters vorhanden. Die einzelnen Kristallisationen waren völlig gleichartig, hatten einen ziemlich glatten Zersetzungspunkt von 145 bis 146°, nach dem Umkristallisieren 146 bis 147° und erwiesen sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem p. 708 beschriebenen Spaltungsprodukte des Nitromalonamids. Zur Identifizierung wurde auch das charakteristische Silbersalz hergestellt und analysiert (Präparat *a*). Nitromalonamid, welches (wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser) durch Zersetzung der erhaltenen Produkte mit verdünnter Schwefelsäure auf das sicherste hätte nachgewiesen werden können, war weder in den Kristallisationen noch in der Mutterlauge auffindbar.

Zu dem gleichen Resultate führte die Umsetzung mit konzentriertem wässerigen Ammoniak, das man in zehnfacher Menge auf das Ammoniumsalz des Nitroesters im geschlossenen Rohr bei 100° einwirken ließ. Auch hier war nach dreistündigem Erhitzen ein nicht unerheblicher Teil des Esters noch unzersetzt. Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wurde der Rohrinhalt bei gelinder Wärme eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas alkoholischem Ammoniak verrieben, scharf abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen. Er erwies sich als identisch mit dem durch alkoholisches Ammoniak erhaltenen Produkte und wurde wie dieses in das Silbersalz überführt (Präparat *b*).

Von den im Vakuum bis zu konstantem Gewichte getrockneten Substanzen ergaben:

Präparat *a*: 0·1379 g 0·09332 g AgCl.

Präparat *b*: 0·1690 g 0·1147 g AgCl.

	Gefunden		Berechnet für
	Präparat <i>a</i>	Präparat <i>b</i>	$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_2$
Ag	50·96	51·10	51·14

Um die Frage, ob die Spaltung des Nitromalonesters vor oder nach dem Eintritt der zweiten Amidogruppe in sein Molekül erfolge, völlig sicher zu entscheiden, wurde die Isolierung der weiteren, bei der Spaltung gebildeten Produkte

versucht. Es war ja bei der großen Resistenz des Nitroesters immerhin denkbar, daß die Bildung des Nitromalonamids um vieles langsamer vor sich geht als dessen weitere Spaltung. Ist aber seine Bildung der primäre Vorgang, so kann unter den gegebenen Bedingungen nur Harnstoff gebildet werden (siehe p. 711), während im entgegengesetzten Falle als erstes Spaltungsprodukt Äthylurethan zu erwarten war. Durch dessen tatsächliche Isolierung erscheint die obige Annahme bestätigt.

Für die Auffindung des Urethans liegen die Umstände bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak bei höherer Temperatur sehr ungünstig, da Urethan bei längerem Erhitzen mit wässrigem Ammoniak vollständig in Harnstoff übergeht. In der Tat konnte unter diesen Bedingungen, neben unverändertem Nitroester, nur Harnstoff isoliert werden, der durch seine Löslichkeitseigenschaften, seine Reaktion mit Quecksilbernitrat, Salpetersäure und Oxalsäure, sowie den Zersetzungspunkt seines Nitrates identifiziert wurde. Wohl aber ließ sich bei der Einwirkung alkoholischen Ammoniaks die Bildung von Urethan konstatieren. Nach zweistündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° wurde der Rohrinhalt gut abgekühlt, von den in Alkohol schwer löslichen Produkten abgesaugt, die Mutterlauge eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und unter Zusatz von etwas Ammoniak wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ nach dem Verdunsten charakteristische weiße, strahlig prismatische Formen, die durch ihre Löslichkeitseigenschaften und den scharfen Schmelzpunkt von $49\frac{1}{2}$ bis 50° (nach dem Umkristallisieren aus siedendem Benzol) sich als identisch mit Urethan erwiesen.

Die relativ leichte Abspaltbarkeit einer (äthylierten beziehungsweise amidierten) Carboxylgruppe bei der Einwirkung von Ammoniak hat der nitrierte Malonester mit dem nitrierten Malonamid gemeinsam, so daß es den Anschein hat, als ob durch Eintritt der Nitro- beziehungsweise Isonitrogruppe — das Vorhandensein der letzteren müssen wir ja bei den Ammonsalzen der genannten Verbindungen voraussetzen — eine der Carboxylgruppen sehr labil wird. Da bei der Amidierung des Nitroesters niemals das zu erwartende Zwischenprodukt, das Monamid des Nitromalonesters, gebildet wird, scheint der Amidierung die

Spaltung des Nitroesters voranzugehen und erst der intermediär gebildete Nitroessigester amidiert zu werden. Da es aber noch unentschieden ist, ob in diesem amidierten Produkte wirklich das Nitroacetamid vorliegt, bleibt auch obige Frage noch offen.

Von der Nitromalonsäure sind anderweitige Derivate nicht bekannt. Die Existenzfähigkeit ihres Chlorides ist wenig wahrscheinlich und es ist deshalb nahezu ausgeschlossen, auf synthetischem Wege die Konstitutionsfrage des Nitromalonamids zu lösen.

4. Spaltung des Nitromalonamids durch Alkalien.

Durch die Einwirkung von Alkalien gelang es, das Nitromalonamid sukzessive abzubauen, wobei sich die eine CONH_2 -Gruppe als glatt abspaltbar erwies, während der Abtrennung der zweiten allem Anscheine nach die Bildung eines polymeren Zwischenproduktes vorgeht (vgl. p. 717). Von besonderem Interesse ist auch die Beobachtung, daß die erste CONH_2 -Gruppe als Cyansäure auszutreten vermag, eine Spaltung, die bisher nur bei Amiden der Kohlensäure¹ und von mir noch bei der analogen Spaltung der Nitrosoverbindungen der Amide der alkylierten Malonsäure beobachtet wurde. Im letzteren Falle wird, wie in Abhandlung II näher ausgeführt werden wird, zunächst ein isomeres schwach saures Zwischenprodukt gebildet, in welchem man eine Isonitrosogruppe anzunehmen gezwungen ist, die mit einer Valenz an das mittelständige Kohlenatom, mit der zweiten in irgend einer Weise an eine der CONH_2 -Gruppen gebunden sein muß. Die Frage, welche von diesen beiden Gruppen dadurch als Cyansäure leichter eliminierbar wird, sei vorläufig noch offen gelassen. Jedenfalls ist es aber nahelegend, auch beim Nitromalonamid in einer analogen strukturellen Beziehung der etwaigen Isonitrogruppe zu einer der CONH_2 -Gruppen den Grund für die leichte und glatte Abspaltbarkeit eines Moleküls Cyansäure zu suchen. Die Frage, in welcher Weise sich die Amide jener mehrbasischen Säuren verhalten, die eine Carboxylgruppe leicht abspalten, ist aller-

¹ Emich, Monatshefte für Chemie, X, p. 321, daselbst auch Literaturnachweis.

dings noch nicht allgemein untersucht und es ist immerhin möglich, daß in der obigen Bildung von Cyansäure eine der ganzen Klasse eigentümliche Reaktion vorliegt. Ich hoffe übrigens, diesen Gegenstand bald in den Bereich meiner Untersuchung einbeziehen zu können. Die Tatsache jedoch, daß sowohl Malonamid als dessen Isonitrosoderivat mit Alkalien unter jenen Bedingungen, unter welchen Nitromalonamid leicht die obige Spaltung erfährt, entweder überhaupt ganz unangegriffen bleiben oder nur unter normaler Verseifung reagieren, scheint schon jetzt gegen das Typische der Reaktion zu sprechen.

Im folgenden werden die auf die Spaltung des Nitromalonamids bezüglichen Versuche sowie die mit dem hierbei erhaltenen Abbauprodukte durchgeführten Reaktionen beschrieben.

A. Einwirkung von Ammoniak auf das Nitromalonamid.

Wie p. 10 der Abhand. I, 1. Teil ausgeführt wurde, findet bei der Einwirkung von siedendem Wasser auf Nitromalonamid vorübergehend die Bildung seines Ammoniumsalzes statt. Um zu untersuchen, ob und inwieweit dieses an der Bildung des Derivates *A* beteiligt ist, wurde die Zersetzung des Nitromalonamids in siedender wässriger Lösung bei Zusatz von NH_3 näher verfolgt.

Zu diesem Zwecke wurde ein Molekül Nitromalonamid durch $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden mit 50 Teilen Wasser am Rückflußkühler gekocht und zwar unter Zusatz von *a*) einem Molekül beziehungsweise *b*) 25 Molekülen Ammoniak. Im Falle *a* verläuft die Zersetzung wie ohne Zusatz von Ammoniak und auch die Ausbeute des in Form des Kupfersalzes isolierten Isonitrosomalonalamids und des schwer löslichen Derivates *B* war kaum verändert. Inwiefern wir trotzdem die indirekte Beteiligung des Ammoniumsalzes des Nitromalonamids bei der Umwandlung in den Isonitrosokörper annehmen dürfen, wurde in den einleitenden Zeilen p. 688 erwähnt.

Im Falle *b* traten dagegen wesentlich andere Erscheinungen auf. Die bei Zusatz des Ammoniaks entstehende schwache Gelbfärbung nimmt beim Kochen nicht zu. Bei mäßiger Einengung erhält man eine kaum nach Blausäure riechende, fast farblose

Lösung, die nicht das schwerlösliche, gelbbraune Derivat *B*, sondern eine reichliche, aus prismatischen Nadeln bestehende, weiße Kristallmasse abscheidet (*C*). Nur wenn man die stark konzentrierte Lösung sehr lange Zeit auf dem Wasserbade belässt, tritt Gelbfärbung unter Blausäureentwicklung auf. Die von der ersten Kristallisation abgetrennte Mutterlauge gibt beim Einengen im Vakuum noch eine zweite gleiche. Die Ausbeute ließ sich, nachdem die Zusammensetzung erkannt war, noch wesentlich erhöhen, indem die mit ungefähr dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzte Mutterlauge mit alkoholischem Ammoniak bis zu dessen Vorwalten versetzt wurde.

Dieser isolierte Körper hat in Kristallform und Löslichkeit grosse Ähnlichkeit mit Malonamid, gibt aber mit Kupfersulfat und Kalilauge nicht die für dieses charakteristische Biuretreaktion. Er löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, ist unlöslich in Äther, Benzol etc. und läßt sich vorteilhaft aus 60prozentigem Alkohol umkristallisieren, wobei schwacher Ammoniakgeruch auftritt. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 146 bis 147°.

Von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz lieferten:

0·2012 g 0·1491 g CO₂ und 0·1000 g H₂O.
0·1672 g bei 16·5° und 723·6 mm 52·6 cm³ N.

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₇ O ₃ N ₃
C	20·21	19·82
H	5·52	5·82
N	34·88	34·76

Die wässrige Lösung dieses Körpers gibt mit Silbernitrat und Bleiacetat Fällungen von mikroskopischen, prismatischen Nadeln; mit Kupferacetat hellgrüne, morgensternartige Drusen, Ferro- und Ferrisalze liefern amorphe, gelblichbraune Fällungen. Die Silberverbindung verpufft lebhaft beim Erhitzen.

Nach der Analyse des im Vakuum gewichtskonstanten Silbersalzes berechnet sich das Atomverhältnis $\frac{\text{Ag}}{\text{N}} = \frac{1}{2}$ und als

einfachste Molekularformel das Silbersalz einer einbasischen Säure $C_2H_4O_3N_2$. Es lieferten:

0·1999 g Substanz 0·1355 g AgCl.

0·2239 g Substanz bei $16\cdot3^\circ$ und $722\cdot5$ mm $27\cdot3$ cm³ N.

	Gefunden	Berechnet für Ag $C_2H_3O_3N_2$
Ag	51·05	51·14
N	13·50	13·30

Im vorbeschriebenen Reaktionsprodukte liegt daher das Ammoniumsalz dieser Säure $(NH_4)C_2H_3O_3N_2$ vor.

Die freie Säure wurde durch Umsetzung des in Wasser aufgeschlammten Silbersalzes mit etwas weniger als der berechneten Menge Salzsäure und Einengung im Vakuum erhalten. Sie bildet eine in strahligen Formen kristallisierende, weiße Substanz, die in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und in Aceton ziemlich leicht, in Chloroform, Äther und Benzol schwieriger löslich ist. Nach dem Umkristallisieren aus siedendem Benzol, wobei man den Körper in feinen Nadelchen erhält, steigt der anfängliche Zersetzungspunkt von 94° auf 97 bis 98° . Die Zusammensetzung der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz entspricht gut der sich aus den Salzen ableitenden freien Verbindung.

Es ergaben:

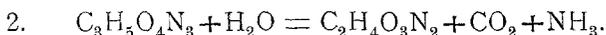
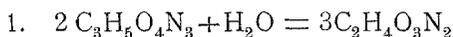
0·2028 g Substanz 0·1755 g CO₂ und 0·0636 g H₂O.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_4O_3N_2$
C	23·60	23·07
H	3·98	3·88

Der aus der Silberverbindung erhaltene Körper (C) fungiert so wie seine Muttersubstanz (Nitromalonamid) als einbasische Säure, jedoch ist seine saure Natur wenig ausgeprägt, indem er wohl mit Acetaten, nicht aber mit mineralsauren Salzen die betreffenden schwer löslichen Verbindungen liefert. Über seine Leitfähigkeit wird gemeinsam mit der des Nitro-

malonamids und einiger anderer Präparate berichtet werden. Da die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig die Zahlen 112·6 beziehungsweise 126·2 ergab, so kommt dem Körper die einfachste Formel (Molekulargewicht = 104·1) zu.

Zur Erklärung seiner Bildungsweise waren deshalb zunächst zwei Reaktionen in Betracht zu ziehen. Entweder treten 2 Moleküle Nitromalonamid unter Addition von einem Molekül Wasser zur Bildung von 3 Molekülen des fraglichen Körpers zusammen oder es wird direkt eine der angenommenen CONH₂-Gruppen abgespalten. Man durfte im letzteren Falle erwarten, daß diese unter Aufnahme von einem Molekül Wasser als Kohlensäure austreten würde:



Um die Abspaltung von Kohlensäure quantitativ zu verfolgen, wurde eine bestimmte Menge Nitromalonamid mit verdünntem Ammoniak unter den p. 707 angegebenen Bedingungen am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei dieser mit einem Barytwasserenthaltenden Absorptionsgefäß verbunden war. Nachdem innerhalb zweier Stunden keine Abscheidung von Baryumcarbonat eingetreten war, wurde im Dampfstrom abdestilliert und die Destillate von 10 zu 10 Minuten getrennt in Barytwasser aufgefangen. Das erste Destillat enthielt starke Spuren von Kohlensäure, die folgenden geringere, ohne daß aber selbst nach halbstündiger Destillation die Kohlensäurebildung völlig aufgehört hätte. Ihre Menge stand jedoch in keinem Verhältnis zur Ausbeute des Spaltungsproduktes (p. 707) und ihre fortdauernde schwache Entwicklung läßt auf sekundäre Reaktionen schließen, durch die sie gebildet wird.

Mit diesem negativen Befunde stimmte auch die Ausbeute an fixen Reaktionsprodukten, welche zu 120·5% des Ausgangsmaterials ermittelt wurde, während die Reaktionsgleichung II bloß 82·2% erfordert. Andererseits blieb aber die Ausbeute weit hinter der nach Gleichung I erforderlichen zurück. Es mußten demnach bei der Spaltung noch andere fixe Reaktionsprodukte entstanden sein. Zur Ermittlung dessen wurde die Mutterlauge

des p. 708 erwähnten Ammoniumsalses zu seiner möglichst vollständigen Abscheidung nach starkem Einengen mit absolut alkoholischem Ammoniak gefällt und das Filtrat in gleicher Weise dreimal behandelt. Die erhaltenen Fällungen erwiesen sich als identisch mit der ersten Kristallisation. Nachdem die letzte Mutterlauge keine Fällung mehr ergab, wurde sie eingedunstet, der Rückstand mit siedendem Alkohol extrahiert und kristallisieren gelassen. Der hierbei ungelöste Rückstand und die erste Kristallisation (*a*) erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt und den gefundenen Silbergehalt der aus ihnen erhaltenen Silberverbindung (50·16% Ag) gleichfalls als der Körper (*C*). Dagegen lieferte die Mutterlauge von (*a*) nach starkem Einengen eine Kristallisation (*b*), die mit Silbernitrat keine Fällung mehr gab und glatt bei 130 bis 132° schmolz. Im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergaben hiervon:

0·2294 g Substanz 0·1731 g CO₂ und 0·1310 g H₂O.

0·1159 g Substanz bei 19·75° und 728·9 mm: 49·4 cm³ N.

	Gefunden	Berechnet für CH ₄ ON ₂ .
C	20·50	19·96
H	6·39	6·70
N	46·92	46·72

Dieses zweite Spaltungsprodukt (*b*) hat sonach die Zusammensetzung des Harnstoffes, mit welchem es auch durch die Reaktion mit Salpetersäure, Oxalsäure, Quecksilbernitrat und auch die Biuretreaktion völlig identifiziert werden konnte. Die Bestimmung der Mengenverhältnisse der beiden Reaktionsprodukte, wobei der Harnstoff als Nitrat abgeschieden wurde, ergab 70% Ammoniumsals und 37·2% Harnstoff, während die Reaktionsgleichung



82·3 und 40·8% erfordert. Da die Menge des gesamten Reaktionsproduktes (120·5%) sehr nahe der nach der

vorstehenden Gleichung berechneten (123·1%) kommt, ist anzunehmen, daß die Spaltung unter den obigen Bedingungen nahezu quantitativ nach derselben verläuft. In der Tat konnten andere Reaktionsprodukte nicht aufgefunden werden.

B. Einwirkung von Kalilauge auf das Nitromalonamid.

Der Umstand, daß bei der kalischen Spaltung des Nitrosomethylmalonamids Cyansäure nachgewiesen worden ist (wobei in Abhandlung II berichtet werden soll), veranlaßte die Untersuchung der Frage, ob Harnstoff primär gebildet oder nicht etwa erst durch Umsetzung von cyansaurem Ammonium entstände. Zu dem Zwecke wurden zunächst die Bedingungen ermittelt, unter denen Nitromalonamid mit Kali die gleiche Säure abspaltet. Es zeigte sich bei 30 bis 45 Minuten langem Kochen von einem Teil Nitromalonamid in 10 Teilen Wasser mit 1·52 Teilen Kaliumhydroxyd, daß dies der Fall ist. Neutralisiert man die Lösung genau mit der dem Kali äquivalenten Schwefelsäure und läßt im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten, so nimmt siedender absoluter Alkohol aus dem Rückstande die beschriebene Säure (C) auf, welche durch ihren Zersetzungspunkt, ihre Löslichkeit und durch die Zusammensetzung des Silbersalzes mit dem durch Spaltung mit Ammoniak erhaltenen Produkte identifiziert wurde. Um etwa gebildete Cyansäure nachzuweisen, wurde das Reaktionsprodukt einer in gleicher Weise durchgeführten Spaltung mit nur der halben Menge Schwefelsäure neutralisiert und hierauf in vier Fraktionen mit Silbernitrat gefällt. Die ersten beiden Fraktionen waren weiß, die letzten schwach gelblich gefärbt. Ihr Silbergehalt und ihre Menge betrug:

Fraktion Nummer	Menge in Prozenten des Ausgangsmaterials	Ag. Prozente
1	20	72·88
2	17	71·56
3	16	71·05
4	29	67·48

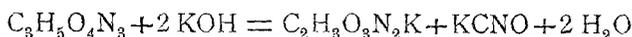
Die beiden ersten Fraktionen wurden gemeinschaftlich aus siedendem Wasser umkristallisiert, wobei das Silbersalz

in den für cyansaures Silber charakteristischen Nadelchen ausfiel, die auch den entsprechenden Silbergehalt zeigten. Im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergaben:

0·1936 g Substanz 0·1387 g Ag.

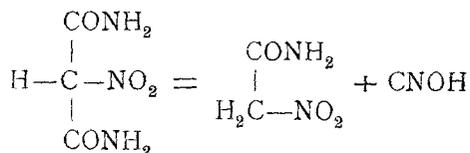
	Gefunden	Berechnet für AgCNO
Ag	71·62	71·98

In Anbetracht der gefundenen Ausbeuten geht somit die Spaltung mit Kali vorwiegend nach der Gleichung



vor sich. Es ist wohl anzunehmen, daß Ammoniak in gleichem Sinne wirkt und daß der isolierte Harnstoff nur als Umwandlungsprodukt primär gebildeten cyansauren Ammoniums auftritt.

Legen wir für das Nitromalonamid die bisher angenommene Konstitution zu Grunde, so ist dem Spaltungsprodukte (C) im Sinne der Gleichung



die Konstitution eines Nitroacetamides zuzuteilen. Dieselbe ist zwar nach dem gegenwärtigen Stande der Untersuchung noch in mehrfacher Hinsicht zweifelhaft, es sei aber trotzdem für die folgenden Ausführungen der Einfachheit halber diese Benennung beibehalten.

Für die Darstellung des Spaltungsproduktes (C) ist die Methode mit Ammoniak bei weitem vorzuziehen, da die Einwirkung von Kali, wie aus verschiedenen Anzeichen geschlossen werden muß, trotz der knappen Kalimenge doch zum Teil zu anderen Zersetzungen, vermutlich zu Verseifungen führt.

II. Reaktionen des Nitroacetamids.

1. Verseifung des Nitroacetamids durch verdünnte Säuren und Alkalien.

Im ersten Teil dieser Abhandlung wurde die Beobachtung erwähnt, daß bei der Einwirkung von Alkalien auf das Nitromalonamid die eine Hälfte des verseifbaren Stickstoffes besonders langsam als Ammoniak eliminiert wird. Diese Tatsache konnte durch die vorbeschriebenen Versuche aufgeklärt werden: Es tritt eben, bevor noch ein größerer Teil des Körpers der Verseifung unterliegt, bereits die Spaltung in Cyansäure und Nitroacetamid ein und die Cyansäure ist, wie vergleichende Versuche mit Kaliumcyanat erwiesen haben, in alkalischer Lösung sehr langsam spaltbar. Die hierfür gefundenen Werte gehen den entsprechenden des Nitromalonamids ziemlich parallel. Es ist aus diesem Grunde auch ganz ausgeschlossen, die dem unzersetzten Nitromalonamid (beziehungsweise den beiden in ihm angenommenen CONH_2 -Gruppen) eigentümlichen Verseifungswerte zu ermitteln, da ja die direkt beobachteten Werte sich aus mindestens drei Komponenten zusammensetzen.

Was nun das Nitroacetamid anbelangt, so gibt es sowohl beim Erhitzen mit Alkalien als auch mit Säuren in wässriger Lösung die einem Atom Stickstoff entsprechende Menge als Ammoniak ab. Die Verseifungsgeschwindigkeit ist zwar bei der Einwirkung von Alkalien auf Nitroacetamid (Tab. Ia) wesentlich größer als auf Cyansäure, und es ist deshalb beim Nitroacetamid ein dem Nitromalonamid analoger Zerfall von vornherein ausgeschlossen. Sie ist aber immerhin so gering, daß auch hier die glatte Verseifung einer CONH_2 -Gruppe kaum angenommen werden kann. Wir müssen vielmehr die beim Abbau des Nitroacetamids gemachten Erfahrungen (vgl. den folgenden Abschnitt) dahin deuten, daß zunächst direkt oder nach partieller Verseifung eine Polymerisation desselben eintritt und erst das polymerisierte Produkt unter Ammoniakbildung weiter angegriffen wird. Dies setzt aber eine so große Resistenz des eliminierbaren Stickstoffes voraus, daß wir auf diese Eigen-

schaft bei der Bestimmung der Konstitution des Nitroacetamids werden Rücksicht nehmen müssen.

In der Tabelle Ia sind die bei der Verseifung von einem Molekül Nitroacetamid mit 79 Molekülen KOH in 66 l Wasser gefundenen Werte enthalten. Es ist hervorzuheben, daß bei lang andauernder Einwirkung von Kali mehr als ein Atom N austritt. Tabelle Ib bezieht sich auf die Verseifung mit Schwefelsäure. Es wurde hiebei ein Molekül mit $\frac{50}{2}$ Molekülen H_2SO_4 in 50 l Wasser im Dampfstrom eine gewisse Zeit zum Sieden erhitzt und hierauf das gebildete Ammoniak abgetrieben. Bezüglich der Methode sei auf die frühere Abhandlung (p. 6) verwiesen.

Tabelle Ia.

Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100	Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100
5	3·9	120	76
10	8·2	170	92
15	12·5	210	100
30	26·4	250	106
60	46·7	290	111

Tabelle Ib.

Dauer der Einwirkung verdünnter H_2SO_4 in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100
15	52·2
30	77·4
60	90·8
90	100·8

2. Spaltung des Nitroacetamids durch konzentrierte Alkalien.

Die große Resistenz, welche nach den vorigen Versuchen der aus dem Nitroacetamid durch Alkalien als Ammoniak abspaltbare Stickstoff zeigt, gab Anlaß, die Einwirkung der Alkalien noch näher zu verfolgen. Nach der supponierten Konstitution des Körpers war zu erwarten, daß nach glatter Verseifung der Amidogruppen intermediär Bildung von Nitroessigester und hierauf die Spaltung in Nitromethan und Kohlensäure erfolge. Da Nitromethan in alkalischer Lösung bekanntlich sehr leicht in Methazonsäure übergeht,¹⁾ so war dieser Körper als das nächste faßbare Produkt vorauszusetzen. Es wäre

¹ M. T. Lecco. Berl. Ber., IX, 705.

damit für die Konstitutionsfrage des Nitroacetamids und damit auch des Nitromalonamids eine Stütze gewonnen gewesen. Nun gelang zwar die Isolierung der Methazonsäure, es zeigte sich aber, daß sie nicht, wie vermutet, dem aus Nitroessigsäure abgespaltenen Nitromethan entstammt, sondern daß ihrer Bildung die eines komplexer gebauten Produktes vorausgeht. Dadurch ist aber ihre Beweiskraft überhaupt in Frage gestellt. Die Auffindung dieser beiden Spaltungsprodukte gelang durch die im folgenden beschriebene Modifikation der Spaltungsbedingungen.

a) Bildung des komplexen Produktes. Nitroacetamid wurde in normaler Lösung mit 5 Molekülen Kaliumhydroxyd im Dampfströme durch 30 Minuten destilliert, der Destillationsrückstand abgekühlt und mit der dem Kali äquivalenten Menge Schwefelsäure neutralisiert, wobei reichliche Entwicklung von Kohlensäure, jedoch nicht der Geruch nach Blausäure auftrat. Hierauf wurde mit Äther einigemal ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und im Vakuum eingeeengt. Es blieb eine farblose sirupöse Flüssigkeit zurück, aus der beim Stehen über Nacht ein Haufwerk feuchter Nadeln anschoß. Dieselben sind sehr hygroskopisch, in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton leicht, in Chloroform schwieriger löslich. Beim Erhitzen schmelzen sie bei ungefähr 45° , jedoch sehr unscharf und unter schwacher Gasentwicklung, die bei etwa 55° stärker wird. Die wässrige Lösung des Körpers reagiert stark sauer, entwickelt mit Kaliumcarbonat Kohlensäure, gibt aber mit Silbernitrat keine Fällung. Seine alkoholische Lösung wird durch Natriumalkoholat und alkoholisches Ammoniak gefällt.

Der Körper ist leider so unbeständig, daß er sich schon beim Stehen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur unter schwacher Gasentwicklung und gelbbräunlicher Verfärbung zu zersetzen beginnt. Um sich über seine Zusammensetzung zu orientieren, wurde von seiner Ammoniumverbindung ausgegangen und zu diesem Zwecke die bei einer neuerlichen Spaltung erhaltene ätherische Lösung nach mehrmaligem Waschen direkt durch absolut alkoholisches Ammoniak gefällt. Es scheidet sich sofort ein kristallinisches, fast weißes Pulver

ab, das nach kurzem Stehen abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Es war leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich und gab in wässriger Lösung mit Silbernitrat eine Fällung von gelblichen, schön ausgebildeten, mikroskopischen Drusen. Leider ist diese (sehr explosive) Silberverbindung höchst unbeständig. Sie schwärzt sich schon in kurzer Zeit, auch bei völligem Lichtabschluß und konnte nicht analysenfähig erhalten werden. Da das Ammoniumsalz im Vakuum allmählich Ammoniak verliert und von der Erreichung völliger Gewichtskonstanz aus diesem Grunde Abstand genommen werden mußte, wurden von ein und demselben durch 56 Stunden im Vakuum belassenen Präparate Proben zu den verschiedenen Bestimmungen genommen. Die Menge des gebundenen Ammoniaks wurde durch Destillation mit verdünnter Kalilauge und Titration des Destillates ermittelt, wobei auf Schonung eventuell vorhandenen Amidstickstoffes Rücksicht genommen wurde. Es ergaben:

0·1499 g Substanz 0·1057 g CO₂ und 0·0766 g H₂O.

0·1106 g Substanz bei 16·2° und 722 mm 31·9 cm³ N.

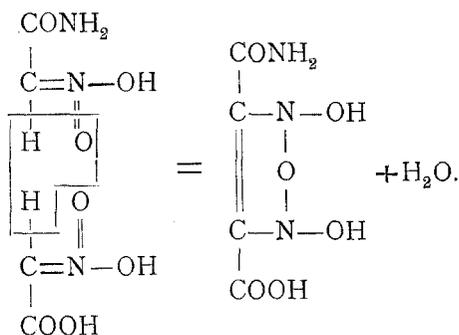
0·1379 g Substanz 18·33% NH₃, entsprechend 14·80 cm³ normaler HCl.

Auf ammoniakfreie Substanz bezogen berechnet sich daraus:

	Gefunden	Berechnet für <u>C₄H₅O₇N₃ + ³/₄ H₂O</u>
C	23·48	23·45
H	2·99	3·19
N	20·68	20·58

Aus den gefundenen Daten leitet sich das Verhältnis von $\frac{C}{N}$ genau gleich $\frac{4}{3}$ ab, woraus mit Sicherheit auf eine Aggregation mehrerer Moleküle, sei es des Nitroacetamids selbst oder seiner Spaltungsprodukte geschlossen werden muß. Es kann deshalb, insolange die Bildungsweise dieses Körpers nicht aufgeklärt ist, wie schon erwähnt, die unten (b) beschriebene Isolierung von Methazonsäure nicht mit Sicherheit als Argument für die angenommene Konstitution des Nitroacetamids verwendet

werden. Aus den Analysendaten leitet sich nämlich als wahrscheinliche Zusammensetzung der in Form des Ammoniumsalzes isolierten Säure die Formel $C_4H_5O_7N_3$ ab, und zwar liegen die gefundenen Zahlen zwischen denen einer Verbindung mit einem halben und einem ganzen Molekül Wasser. Ihre Bildung wäre durch Kondensation eines Moleküls verseiften mit einem Molekül unverseiften Nitroacetamids etwa in der folgenden Weise denkbar:



In der Tat würde diese Verbindung der gefundenen Zusammensetzung entsprechen und, wie der isolierte Körper, dreibasisch sein. Auch wäre aus ihr die Bildung von Methazonsäure verständlich, indem bei energischer und längerer Einwirkung von Kali komplette Hydratation, Sprengung des Moleküls unter intermediärer Bildung von Nitroessigsäure anzunehmen wäre.

Diese Erklärung bedingt aber die weitere Annahme, daß bei der Bildung ein Teil des Amidstickstoffes unabgespalten bleibe. Eine unter den obigen Bedingungen quantitativ verfolgte Spaltung zeigte aber, daß in der Zeit von 30 Minuten schon 95% der einer Amidogruppe entsprechenden Stickstoffmenge als Ammoniak austreten.

Destillationsdauer in Minuten	N 1 Atom = 100
6	41·5
10	59·3
16	76·4
24	89·6
30	95·0

Wenn nun auch mit Bezug auf die p. 714 angeführte Beobachtung eingewendet werden kann, daß ein Teil dieses abgespaltenen Stickstoffes nicht der Amidogruppe zu entstammen brauche, so wird dadurch doch die obige an und für sich nicht ungezwungene Erklärung sehr in Frage gestellt. Wir müssen vielmehr auch die Möglichkeit in Erwägung ziehen, daß sich dieser komplexe Körper unter vollständiger Verseifung des Nitroacetamids bildet, wobei eine Vereinigung von mindestens 3 Molekülen erforderlich wäre. Ich werde übrigens die Untersuchung dieses interessanten Körpers bei genügend tiefer Wintertemperatur wieder aufnehmen.

b) Bildung von Methazonsäure. Läßt man auf das Nitroacetamid in etwa halbnormaler Lösung 8 Moleküle Kaliumhydroxyd allmählich und nach größeren Intervallen bei 100° einwirken, so tritt Bildung von Methazonsäure ein. Da die für diese Reaktion notwendigen Bedingungen noch nicht ermittelt sind, sei der Weg angegeben, der zu ihrer Auffindung geführt hat und der bei wiederholter Ausführung stets das gleiche Ergebnis lieferte.

Ein Molekül Nitroacetamid wurde in einem halben Liter Wasser gelöst, mit 2 Molekülen Kali versetzt und 9 Minuten im Dampfstrom destilliert. Nach 24-stündigem Stehen wurde nun die Destillation durch 15, 12 und 14 Minuten fortgesetzt, nachdem stets je 2 Moleküle Kali in Form zehnfach normaler Lauge vorher zugefügt worden waren; das Gemisch wurde hierauf durch 24 bis 36 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und neuerdings 24 Minuten im Dampfstrom destilliert. Die jeweilig übergegangenen Ammoniakmengen wurden titrimetrisch kontrolliert. Im ganzen gingen im Durchschnitte 95 Teile (auf ein Molekül = 100 bezogen) über. Der Destillationsrückstand wurde gekühlt und mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure neutralisiert, wobei Kohlensäure entwich. In der Nähe des Punktes, bei dem nur noch ein Molekül KOH durch Schwefelsäure nicht neutralisiert war, trat starke rötlichgelbe Färbung ein, die bei vollständiger Neutralisation bis auf ein helles Gelb verschwand. Die Flüssigkeit wurde hierauf wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und die gewaschene ätherische Lösung zuletzt im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet.

Es hinterblieb eine gelbliche sirupöse Flüssigkeit, die nach dem Anreiben mit dem Glasstabe zu einem zerfließlichen Kristallbrei erstarrte. Dieser wurde jedoch auch bei längerem Stehen im Vakuum nicht ganz fest, begann sich vielmehr allmählich unter Zersetzung stark zu färben. Er ist in Alkohol ungemein leicht, in Wasser und Äther ziemlich leicht, etwas schwieriger in Benzol und Chloroform löslich; aus Benzol kristallisiert er vorzugsweise in Prismen, aus Chloroform in rechtwinkligen Tafeln. Er reagiert sehr stark sauer und treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus. Seine wässrige Lösung wird durch Ferrosulfat rötlichgelb, durch Kupferacetat gelblichgrün gefärbt, gibt aber mit diesem ebenso wenig wie mit Quecksilberchlorid auch in konzentrierter Lösung eine Fällung. Dagegen liefert Bleiacetat einen gelblichen, aus kugeligen Aggregaten, Silbernitrat einen anfangs hellgelben, aus dichten mikroskopischen Drusen bestehenden Niederschlag, der bald gelbbraunlich wird, dann aber seine Färbung nicht mehr weiter verändert.

Von dem p. 716 beschriebenen Derivate unterscheidet sich somit dieses streng dadurch, daß seine saure Lösung mit Silbernitrat fällbar ist. Da es bisher nur in geringer Ausbeute erhalten werden konnte und die verfügbaren Mengen zu Reinigungsversuchen durch Umkristallisation nicht ausreichten, wurde zur Bestimmung seiner Zusammensetzung das direkt gefällte Silbersalz benützt. Von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz ergaben:

0·2008 g: 0·0867 g CO₂ und 0·0243 g H₂O.

0·1047 g bei 717·2 mm und 16·0°: C. 13·1 cm³ N.

0·0950 g: 0·0632 g AgCl.

	Gefunden	Berechnet für AgC ₃ H ₃ N ₂ O ₃
C	11·78	11·38
H	1·34	1·43
N	13·81	13·31
Ag	50·03	51·14

Aus den Analysendaten berechnet sich das Verhältnis von

$\frac{C}{N}$ genau wie $\frac{1\cdot00}{1\cdot00}$ und das von $\frac{Ag}{C} = \frac{1\cdot00}{2\cdot12}$; es sind somit

dem Silbersalze des fraglichen Körpers noch geringe Mengen einer silberärmeren Verbindung beigemischt. Immerhin ist aber zu ersehen, daß eine einbasische Säure von der Formel $C_2H_4O_3N_2$ somit ein dem Nitroacetamid isomerer Körper vorliegt. Er erwies sich seinem ganzen Verhalten nach identisch mit Methazonsäure. Der Schmelzpunkt der aus dem Silbersalze isolierten freien Säure wurde zwar bei etwa 61° gefunden, während die reinste Methazonsäure einen solchen von 79 bis 80° aufweist, jedoch fällt dies bei der großen Schwierigkeit, die genannte Säure bis zu diesem Grade zu reinigen, nicht ins Gewicht. Es erübrigt noch durch direkte Überführung des p. 715 a) beschriebenen komplexen Derivates in Methazonsäure den experimentellen Nachweis für den vermuteten Zusammenhang beider Körper zu liefern sowie jene Umstände zu ermitteln, die bei der geschilderten Überführung in Methazonsäure die Bildung dieser bedingen.

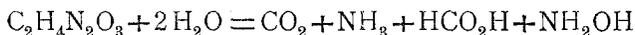
3. Spaltung des Nitroacetamids durch konzentrierte Salzsäure.

Nitroacetamid wird durch Salzsäure noch viel leichter gespalten als Nitromalonamid (vgl. p. 691). Erwärmt man einen Teil mit 5 bis 7 Teilen konzentrierter Salzsäure (1·15) im Wasserbade, so beginnt bald eine starke Gasentwicklung. Schon nach 10 Minuten wird diese schwächer und hört im Verlaufe einer halben Stunde auf. Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich durch Titration der mit Wasser stark verdünnten und mit Natriumbicarbonat im Überschuß versetzten Reaktionsflüssigkeit mit Jodlösung verfolgen. Hierbei zeigte sich, daß bereits nach einer Viertelstunde etwa 80% zerlegt sind und schon nach halbstündiger Einwirkung fast das Maximum der Jodabsorption eintritt. Als Reaktionsprodukte wurden, ebenso wie beim Nitromalonamid, Kohlensäure, Ammoniak, Ameisensäure und Hydroxylamin isoliert und geschah deren Identifizierung genau in der p. 691 angegebenen Weise.

Zur quantitativen Untersuchung der Spaltung wurde einerseits das gebildete Hydroxylamin, andererseits die Summe der fixen Reaktionsprodukte ($NH_4Cl + NH_2(OH)HCl$) bestimmt.

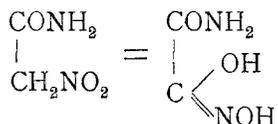
	Gefunden	Berechnet
NH ₂ OH	31·60	31·74
Fixer Rückstand	120·0	118·10

Es geht daraus hervor, daß die Spaltung fast quantitativ nach der Gleichung

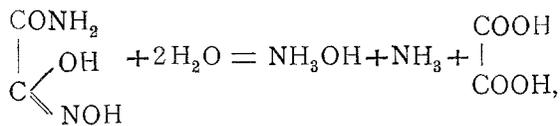


verlaufen muß.

Was den Chemismus der Spaltung anbelangt, so wäre man nach den Untersuchungen von Bamberger und Rüst¹ über die hydrolytische Spaltung von Nitrokörpern geneigt, die intermediäre Bildung des Amides der Oxalmonohydroxamsäure anzunehmen, nach der Gleichung:



Nun müßte aber dieser Körper durch hydrolytische Spaltung in Hydroxylamin, Ammoniak und Oxalsäure zerfallen, entsprechend der Gleichung:



während tatsächlich nicht diese letztere, sondern zum größten Teil Kohlensäure und Ameisensäure entsteht. Daß Oxalsäure nur in sehr geringer Menge gebildet werden kann, geht auch aus der Menge der fixen Reaktionsprodukte hervor, die nach obiger Gleichung 204·6%, somit um 84·6% mehr betragen müßte, als gefunden wurde. In der Tat konnten auch qualitativ stets nur Spuren von Oxalsäure nachgewiesen werden. Da nun, wie schon in den einleitenden Zeilen bemerkt wurde, der glatte und rasche Zerfall die intermediäre Bildung des viel wider-

standsfähigeren Nitromethans unwahrscheinlich macht, müssen wir entweder die Anwendbarkeit der Bamberger'schen Umlagerungshypothese auf α -Nitrofettsäuren oder die vorläufig angenommene Konstitution des Nitroacetamids und damit auch die des Nitromalonamids in Zweifel ziehen.¹

4. Einwirkung von Brom auf das Nitroacetamid.

In das Nitroacetamid konnten direkt zwei und indirekt ein Atom Brom eingeführt werden, wobei Substitutionsprodukte erhalten wurden, die durch ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften die angenommene Konstitution des Nitroacetamids wesentlich stützen.

a) **Das Dibromid.** Nitroacetamid absorbiert in wässriger Lösung sehr rasch Brom, und zwar werden im ganzen von einem Molekül 4 Atome Brom aufgenommen; der Verlauf der Absorption ist gleichmäßig und es tritt nicht etwa in der Hälfte eine sichtliche Verlangsamung derselben ein. Das Reaktionsprodukt beginnt sich bald in weißen Nadelchen auszuschcheiden.² Mit Vorteil verwendet man das Ammoniumsalz des Nitroacetamids in kalt konzentrierter Lösung und gibt etwas mehr als die berechnete Menge Brom in Substanz zu. Nach kurzem Stehen in der Kälte saugt man ab, wäscht mit Wasser und entzieht mit Äther der Mutterlauge und den Waschwässern Reste des Körpers. Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretischen. Der Körper ist sehr leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton und Äther, weniger leicht in Chloroform, schwieriger in kaltem Benzol und Wasser und fast unlöslich in Petroläther. Er kristallisiert aus heißem Wasser in langen

¹ Ulpiani & Feretti (Gaz. chim. it. 32, 205) sind mittlerweile zu dem interessanten Ergebnis gelangt, daß Nitromalonamid durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in der Tat Hydroxyloxamid liefert. Ich behalte mir vor, das Nitroacetamid in dieser Richtung zu untersuchen und werde diese Frage, sobald mir die zitierte Originalabhandlung zugänglich ist, in Angriff nehmen.

² Es sei daran erinnert, daß Brom in die nicht substituierte Methylgruppe des Acetamides nicht direkt eingeführt werden kann; wohl aber ist z. B. Cyanacetamid wie unser Körper direkt bromierbar.

weißen Nadeln, aus Benzol in fettglänzenden Blättchen. Von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz ergaben mit Kalk geglüht etc.:

0·2130 g: 0·3045 g AgBr.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_2Br_2N_2O_3$
Br	60·85	61·03

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab:

Bestimmung in Eisessig:

0·925prozentige Lösung, Depression 0·122°,
Molekulargewicht 295
2·53prozentige Lösung, Depression 0·330°,
Molekulargewicht 260.

Bestimmung in absolutem Alkohol:

5·48prozentige Lösung, Siedepunkterhöhung 0·219°,
Molekulargewicht 287.
Berechnet 262.

Es liegt sonach ein Dibromsubstitutionsprodukt des Nitroacetamides vor. Silbernitrat vermag in wässriger Lösung auch bei kurzem Erwärmen Brom nicht abzuspalten. Der Körper hat keine sauren Eigenschaften, ist aber gegen Alkalien sehr unbeständig. Auch schon beim andauernden Kochen mit absolutem Alkohol tritt teilweise Zersetzung ein, welche durch die Anwesenheit von Spuren von Alkalien oder Natriumacetat analog wie beim Bromnitromalonamid sehr beschleunigt wird. Sie wurde wie dort durch Beobachtung der Siedepunkterhöhung verfolgt. Eine 4·075prozentige Lösung des Körpers in absolutem Alkohol ergab, nachdem sich innerhalb 2 $\frac{1}{2}$ Minuten der Siedepunkt dem Molekulargewicht 293 entsprechend eingestellt hatte, nach Zugabe von 4·2 Molekülen Natriumacetat auf 100 Moleküle des Dibromderivats die folgenden in entsprechenden Molekulargewichten ausgedrückten Erhöhungen:

Siededauer nach Zugabe des Natriumacetats in Minuten	Berechnetes Molekulargewicht
0	293
4	259
6	242
8	228
10	214
14	197
24	180
44	173
konstant	

Eine zweite Bestimmung ergab als Endwert 175. Man kann hieraus, falls keine flüchtigen Produkte gebildet werden, auf einen Zerfall von zwei Molekülen von dem Molekulargewicht 262 in drei Moleküle schließen.

Verreibt man den Körper in Wasser, so tritt auf Zusatz von Kalilauge oder Ammoniak ein intensiv stechender Geruch und eine Trübung auf, die von ausgeschiedenen öligen Tröpfchen herrührt. Die gleiche Erscheinung tritt auch beim kurzen Kochen mit Wasser ein, und zwar verflüchtigt sich das ölige Zersetzungsprodukt mit den Wasserdämpfen.

Um die Natur desselben kennen zu lernen, wurde eine Probe des Dibromderivates mit der zehnfachen Menge Wassers im Dampfstrom destilliert. Die Zersetzung ist in kurzer Zeit, in etwa 5 bis 10 Minuten, beendet und aus den trüben Destillaten scheiden sich farblose, schwere, ölige Tropfen ab. Ihre Ausbeute betrug etwa 60% des Ausgangsmaterials. Da mit den zur Verfügung stehenden Mengen eine fraktionierte Destillation im Vakuum nicht ausführbar war, wurde der Körper direkt nach wiederholtem Waschen mit Wasser analysiert. Die Trocknung wurde zuerst im Vakuum über Schwefelsäure versucht (Probe I), wobei sich jedoch der Körper rasch verflüchtigt. Es wurde deshalb der Rest mit Chlorcalcium getrocknet (Probe II). Es ergaben:

Probe I. 0·1385 g nach dem Glühen mit Kalk etc. 0·2538 g
AgBr.

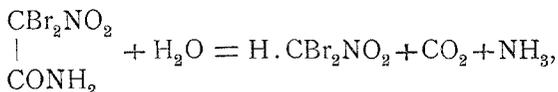
Probe II. 0·1501 g nach dem Glühen mit Kalk etc. 0·2769 g AgBr.

Probe II. 0·2820 g gaben bei 15·5° und 729·7 mm : 15·0 cm³ N.

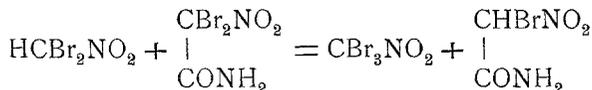
	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	CHBr ₂ NO ₂	CBr ₃ NO ₂
Br	77·99	78·51	73·06	80·54
N	—	5·98	6·41	4·71

Wie hieraus ersichtlich, liegen die gefundenen Zahlen zwischen den für Dibrom- und Tribromnitromethan berechneten. Daß der entstandene Körper vorwiegend aus letzterem besteht, geht daraus hervor, daß er zum größten Teil in konzentrierter Kalilauge unlöslich ist.

Der Zerfall des Dibromderivats in bromiertes Nitromethan stünde auch in guter Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitution. Die vorwiegende Bildung von Tribromnitromethan hat seinen Grund in der Leichtigkeit, mit welcher unter gewissen Bedingungen vom Dibromnitroacetamid Brom abgegeben wird. Die Spaltung dürfte in der Weise vor sich gehen, daß primär wohl Dibromnitromethan entsteht:



daß sich dieses aber sofort mit noch unverändertem Dibromacetamid nach der Gleichung



umsetzt, wobei die Debromierung wahrscheinlich bis zum Nitroacetamid selbst vorschreitet. Es liegt darin eine Analogie zum Verhalten des bromierten Nitromalonamids vor.

b) **Das Monobromid.** Die Gewinnung dieses Körpers, dessen Darstellung in mehrfacher Beziehung von Interesse war, ist bisher auf direktem Wege nicht gelungen. Seine Darstellung wurde versucht, indem man zu einem Molekül Nitroacetamid in wässriger Lösung sehr langsam etwas weniger als die

2 Atomen entsprechende Menge Brom zufügte. Die wässrige Lösung wurde wiederholt mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt; die hierbei erhaltenen Fraktionen durch wiederholtes Umkristallisieren aus siedendem Benzol weiter fraktioniert, ohne daß es jedoch gelungen wäre, zu dem fraglichen Körper zu gelangen. Der Hauptsache nach führt auch die sehr allmähliche Einwirkung von bloß 2 Atomen Brom zur Bildung des Dibromderivates. Das Monobromderivat scheint zwar, nach dem Schmelzpunkte einiger Fraktionen zu urteilen, auch vorhanden zu sein, jedoch nur in sehr geringen Mengen. Ebenso erfolglos wurde die Einwirkung von 2 Atomen Brom auf das Silbersalz des Nitroacetamids versucht. Dagegen gelang die Darstellung auf Grund der beim bromierten Methylnitro-

acetamid $\begin{array}{c} \text{CONHCH}_3 \\ | \\ \text{CHBrNO}_2 \end{array}$ gemachten Erfahrung, über welche im

dritten Teil dieser Abhandlung berichtet werden wird. Gibt man zu einer absolut alkoholischen Lösung des Dibromnitroacetamids alkoholische Kalilösung im Überschuß, so tritt die oben beschriebene Spaltung unter Bildung von bromiertem Nitromethan ein. Setzt man aber das Kali zur stark verdünnten Lösung und in einer $1\frac{1}{2}$ Moleküle KOH nicht übersteigenden Menge, bei Gegenwart von Brom absorbierenden Mitteln, ganz allmählich hinzu, so fällt das Kaliumsalz des Monobromderivates als gelbliches kristallinisches Pulver aus. Am geeignetsten erwies sich der Zusatz von Harnstoff, den man etwa in der zehnfachen Menge der berechneten zusetzte. Wesentlich größere Ausbeuten erhält man durch Zersetzung mit größeren, etwa 2 oder mehr Molekülen KOH entsprechenden Mengen alkoholischer Lösung, sowie durch Zusatz von stärkeren Brombindemitteln, wie arseniger Säure. Die größere Ausbeute ist aber verbunden mit einer recht erheblichen Verunreinigung der Präparate. Schon bei Gegenwart von Harnstoff ist dem Körper (Präparat I) etwas vom Kalisalz des vollständig debromierten Nitroacetamids beigemischt. Dieser Anteil ist aber, wie aus der Analyse hervorgeht, bei Verwendung von arseniger Säure ($\frac{1}{4}$ Molekül als Kaliumsalz in Gegenwart von 2 Molekülen KOH) bedeutend größer (Präparat II). Es ergaben:

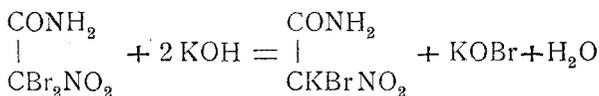
0·1959 g (Präparat I) 0·08907 g K_2SO_4 .

0·2603 g (Präparat II) 0·1412 g K_2SO_4 .

	Gefunden		Berechnet für	
	Präparat I	Präparat II	$KC_2H_2BrO_3N_2$	$KC_2H_3O_3N_2$
K	20·42	24·36	17·70	27·52

Es empfiehlt sich deshalb unbedingt die Verwendung von Harnstoff und geringen Alkalimengen.

Die Reaktion geht nach der Gleichung



vor sich. Trotz der Anwesenheit der genannten Bromabsorptionsmittel ist aber gleichzeitig nicht zu vermeiden, daß die intermediär gebildete unterbromige Säure einen Teil des Ausgangskörpers in Tribromnitromethan überführt.

Das erhaltene Kalisalz erwies sich in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nahezu unlöslich und ließ sich aus 70prozentigem Alkohol umkristallisieren, wobei es in mikroskopischen langen Wetzsteinformen ausfiel. Seine gelbliche wässrige Lösung gibt mit Bleiacetat und Silbernitrat, nicht aber mit Kupferacetat Fällungen. Beim Erhitzen tritt zuerst Schmelzen, dann Verpuffung unter Hinterlassung von Bromkalium ein.

Zur Darstellung der freien Verbindung schüttelt man die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte wässrige Lösung wiederholt mit Äther aus, der nach dem Verdunsten die Säure in Form weißer Nadeln zurückläßt. Sie zeigte einen Schmelzpunkt von 75 bis 76°, der nach dem Umkristallisieren aus Benzol auf 79° anstieg. Auch das umkristallisierte Präparat erwies sich noch nicht als ganz rein. Im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergaben mit Kalk geglüht etc.:

0·1704 g Substanz 0·1702 g AgBr.

	Gefunden	Berechnet für
		$C_2H_3O_3N_2Br$
Br	42·50	43·68

Dem Körper ist offenbar noch etwas Nitroacetamid beigemischt. Die Existenz und Zusammensetzung des Monobromderivates ist aber nicht zu bezweifeln, da ich beim analogen methylierten Derivate schon zu Präparaten gelangt bin, welche bei ihrer vollständigen Analyse Zahlen ergaben, die vollkommen einer einbasischen, ein Atom Brom enthaltenden Säure entsprechen. Da mit dem Körper eine Reihe weiterer Untersuchungen vorgenommen werden sollen, werde ich Gelegenheit haben, Analysendaten eines völlig reinen Produktes nachzuholen.

Die Tatsache, daß im Nitroacetamid ein oder zwei Atome Wasserstoff durch Brom ersetzbar sind, sowie daß das Monobromderivat eine einbasische Säure ist, steht in guter Übereinstimmung mit der für das Nitroacetamid angenommenen Konstitution. Fraglich bliebe nur, ob in dem einfach substituierten Produkte ein Nitro- oder ein Isonitroderivat vorliegt. Ist das erstere der Fall, so wäre das mit der Nitrogruppe verbundene Kohlenwasserstoffatom asymmetrisch und man müßte zwei Stereoisomere erwarten. Über die Leitfähigkeit wird später berichtet werden.

Besonderes Interesse gewinnt die Darstellung des Monobromkörpers durch die Beziehungen zur Fulminursäure. Diese wird von Nef und anderen als Cyannitroacetamid aufgefaßt, weil sie nämlich bei der Alkylierung ihres Silbersalzes mit Jodmethyl in die um ein Atom Sauerstoff ärmere Desoxyfulminursäure übergeht, deren Identifizierung als Cyanisonitrosoacetamid Nef auf synthetischem Wege gelungen ist. Dagegen scheiterten alle Versuche dieses Forschers, die Fulminursäure selbst durch Umsetzung des Cyanbromacetamides mit Silbernitrit zu gewinnen. Den somit noch ausständigen synthetischen Beweis für die Konstitution der Fulminursäure hoffe ich durch geeignete Umsetzung des Monobromnitroacetamides zu erbringen. Es ist wohl von vornherein aussichtsvoller, die Cyangruppe in den die Nitrogruppe bereits enthaltenden Komplex einzuführen, als den umgekehrten Weg einzuschlagen. Über diese synthetischen Versuche, deren Ausführung ich mir vorbehalte, werde ich besonders berichten.

5. Alkylierung des Nitroacetamids.

Im Gegensatz zum Nitromalonamid gelang es beim Nitroacetamid durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz die Alkylgruppe einzuführen. Es wurde zu diesem Zwecke sein fein zerriebenes Silbersalz in absolut äthyl- oder methylalkoholischer Suspension sowohl bei gewöhnlicher Temperatur anhaltend geschüttelt, als auch am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; in letzterem Falle tritt bei Anwendung von Äthylalkohol bereits partielle Zersetzung des Silbersalzes ein. Die Lösungsmittel wurden hierauf entweder bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum abdestilliert, zum Teil auch im Vakuum über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen, ohne daß es durch die verschiedenen Modifikationen gelungen wäre, die Ausbeute auch nur einigermaßen günstig zu gestalten. Im besten Falle wurde kaum $\frac{1}{5}$ der berechneten Menge und dies auch stets nur bei Versuchen im Kleinen erhalten. Da vollständige Umsetzung des Silbersalzes zu Jodsilber nachgewiesen ist, müssen durch sekundäre Reaktionen auch leichter flüchtige Produkte gebildet werden, denn nur einige Male ließen sich neben dem Methyläther noch geringe Mengen eines zweiten nicht flüchtigen Reaktionsproduktes isolieren (p. 736). Anscheinend die günstigsten Resultate ergibt anhaltendes Schütteln der methylalkoholischen Suspension. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt das methylierte Produkt als gelbliche kristallinische Masse, die nach Auskochen mit etwas Äther und Umkristallisieren aus siedendem Benzol bei 108—110° unter Zersetzung schmilzt. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus absolutem Alkohol stieg schließlich der Schmelzpunkt auf 112°.

Der isolierte Körper ist in kaltem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol relativ schwer, in Äther und Benzol sehr schwer löslich und wird beim Umkristallisieren aus siedendem Wasser in langen weißen Nadeln erhalten. Er zeigt die Eigentümlichkeit, selbst in sehr geringen Mengen verstäubt lebhaft zum Niesen zu reizen. Die Analysen mehrerer, verschiedenen Darstellungen entstammender Präparate ergaben durchaus zu hohe Kohlenstoffzahlen, auch bei Verwendung nach wieder-

holtem Umkristallisieren. Substanz III wurde mit CuO gemengt verbrannt. Im Vakuum zur Konstanz getrocknet ergaben:

- I. 0·1608 g Substanz 0·1850 g CO₂ und 0·0678 g H₂O.
 0·1819 g bei 19·45° C und 729·6 mm : 39·5 cm³ N.
 II. 0·1514 g Substanz 0·1748 g CO₂ und 0·0683 g H₂O.
 III. 0·1687 g Substanz 0·1935 g CO₂ und 0·0841 g H₂O.

	Gefunden				Berechnet für <u>C₃H₃(CH₃)O₃N₂</u>
	I	II	III	Mittel	
C	31·37	31·48	31·29	31·38	30·50
H	4·69	5·02	5·54	5·17	5·12
N	23·96	—	—	23·96	23·77

Da sich aus den Mittelzahlen die Atomverhältnisse C_{3·06}H_{3·9}N_{2·0}O_{2·9} berechnen, so dürfen wir im vorliegenden Körper wohl das einfach methylierte Produkt (C₂H₃N₂O₃)CH₃ annehmen. In Übereinstimmung mit den Analysendaten stand das Ergebnis einer Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Äthylalkohol. Es ergab eine Lösung von

	Siedepunkterhöhung	Molekulargewicht
1·23% Gehalt	0·104°	136
1·45% »	0·129°	129
berechnetes	—	118

Der Körper erweist sich als völlig indifferente, sehr beständige Substanz, die auch mit starken Alkalien keine Salze zu bilden vermag. Ungefähr die Hälfte seines Stickstoffes ist mit Alkalien und Säuren in wässriger Lösung als Ammoniak abspaltbar, jedoch geht die Abspaltung (in alkalischer Lösung) noch um vieles langsamer vor sich als beim nicht alkylierten Produkte. Er verhält sich somit in diesem Punkte wesentlich anders als die alkylierten Isonitrosoverbindungen (vgl. Abh. I. T. 1, p. 51). Aus dieser Eigentümlichkeit ist auch zu schließen, daß die substituierende Methylgruppe, wenn überhaupt, nur sehr schwierig durch Alkalien wieder abtrennbar ist, da sonst Werte erhalten werden müssen, die denen des nicht alkylierten Produktes (p. 715, Tab. Ia) viel näher liegen würden. Bemerkens-

wert ist auch, daß nach längerer Einwirkung verdünnter Schwefelsäure beim Destillieren mit Kalilauge zunächst die einem Atom N entsprechende Menge Ammoniaks rasch übergeht, gleichzeitig jedoch noch eine weitere Umsetzung unter Abspaltung von Ammoniak stattfindet, die im gegebenen Falle im Verlaufe einer Stunde 21⁰/₀ der vorigen betrug. Zu den in den Tabellen II *a* und II *b* angeführten Versuchsergebnissen sei bemerkt, daß im Falle II *a* 1 Molekül des Methyläthers mit 79 Molekülen KOH in 66 Liter der Destillation im Dampfstrom unterworfen wurde; im Falle II *b* wurde 1 Molekül mit ⁵⁰/₂ Molekülen H₂SO₄ in 50 Liter Wasser durch 187 Minuten im Dampfstrom destilliert, sodann mit Kali neutralisiert und mit 79 Molekülen KOH weiter destilliert. Hiebei gingen die folgenden Mengen Ammoniaks ins Destillat über.

Tabelle II *a*.

Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100	Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100
5	5·8	70	34·5
10	9·2	100	43·5
15	12·1	136	53·3
25	17·4	242	74·8
40	24·4	272	81·0

Tabelle II *b*.

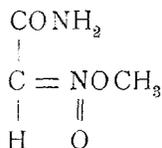
Destillationsdauer mit KOH in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100
5	99·1
10	104·8
15	108·5
20	111·8
60	121·0

Die ungemein träge Entwicklung von Ammoniak bei der Einwirkung von Alkalien scheint es auszuschließen, daß dieses der Verseifung einer CONH₂-Gruppe entstamme. Es liegt nahe, hieraus entweder auf die Abwesenheit einer solchen zu schließen oder anzunehmen, daß durch Alkalien sofort eine Umlagerung bewirkt wird.

Die nähere Untersuchung des beschriebenen Alkylierungsproduktes wäre für die Kenntnis des Nitromalonamides und Nitroacetamides sehr wertvoll. Leider war es bisher nicht

möglich den Körper in größerer Menge zu gewinnen, und es können infolgedessen über seine Konstitution vorläufig nur Vermutungen aufgestellt werden.

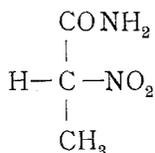
Das Naheliegendste ist es — falls wir bei der von mir vorläufig angenommenen Konstitution des Nitroacetamides bleiben — sein Alkylderivat als Isonitroester



aufzufassen, der aus dem Silbersalze des Isonitroacetamides durch direkten Ersatz des Silbers durch die Alkylgruppe entsteht. Es wäre damit auch schon erklärt, warum dem Ester saure Eigenschaften völlig abgehen. Gegen diese Auffassung spricht aber, abgesehen von der Schwierigkeit der Ammoniakabspaltung, seine große Beständigkeit sowie der Umstand, daß er stets nur in geringer Ausbeute erhältlich war. Es ist ja nicht einzusehen, warum sich dieser Körper, da ihm wirklich eine so große Beständigkeit eigen ist, bei einer so glatten Reaktion, wie es die direkte Umsetzung von Silbersalzen mit Jodalkylen ist, nur in so geringen Mengen bildet. Nun liegt theoretisch, ähnlich wie bei den Syn- und Antioxiemen, wohl die Möglichkeit einer Isomerie vor, da an das mit dem Stickstoff doppelt gebundene Kohlenstoffatom zwei verschiedene Gruppen angelagert sind. Man könnte annehmen, daß von diesen beiden Isomeren das eine infolge seiner geringen Beständigkeit nicht isolierbar wäre. Den isomeren Äthern müßten auch zwei isomere Salzreihen entsprechen, und die verschiedenen, zum Teil höchst geringen Ausbeuten wären darauf zurückzuführen, daß das jeweilig verwendete Silbersalz mehr oder weniger von der das stabile Alkylderivat liefernden Modifikation enthalte. Nun weisen einige Beobachtungen in der Tat darauf hin, daß dem Silbersalze des Nitroacetamides ein isomeres Salz beigemischt ist. Die Erfahrungen sind jedoch noch nicht ausreichend, um diese eventuelle Isomerie in der oben erwähnten Weise zu begründen. Überdies wäre es nicht erklärlich, warum

der Hauptgrund für die Unbeständigkeit eines Isonitroesters, die intramolekulare Oxydation, nicht für beide Formen in gleichem Maße gelten sollte.

Mit nicht geringeren Schwierigkeiten ist die Annahme verbunden, daß in dem isolierten Alkylderivate ein echter Nitrokörper, nämlich das α -Nitropropionsäureamid



vorliege. Seine Bildung aus einem Salze eines Isonitrokörpers ist zwar durch Annahme einer mit der Alkylierung verbundenen partiellen Umlagerung ganz gut verständlich, es müßte aber aller Voraussicht nach durch Alkalien zu einem Isonitrokörper isomerisiert werden können und somit diesen gegenüber saure Eigenschaften zeigen. Solche gehen aber, wie erwähnt, unserem Körper vollständig ab.

Es bleibt somit nur die Annahme übrig, daß entweder mit der Alkylierung des Isonitroacetamidsilbers, insoweit beständige Produkte gebildet werden, eine vorläufig noch unbekannte Umlagerung verbunden sei, oder daß schon dem Ausgangskörper eine andere als die supponierte Konstitution zukomme. Zur Entscheidung dieser Frage wird die Spaltung des Methylderivates durch Alkalien und Säuren und vor allem seine Reduktion näher verfolgt werden. Letztere müßte ja sofort darüber entscheiden, ob wir es mit einem Derivat der Essigsäure oder der Propionsäure zu tun haben.

Von dem oben erwähnten Gesichtspunkte aus wurde auch die Frage untersucht, ob das Nitroacetamid zwei Reihen isomerer Salze zu bilden vermag. Da sich das Silbersalz gut isolieren läßt, wurde versucht, durch fraktionierte Fällung eine Trennung zu bewirken. Zu dem Zwecke wurden 11.5 g rohes mit Alkohol gewaschenes Ammoniumsalz des Nitroacetamides in konzentrierter kalter wässriger Lösung mit Silbernitrat in elf Fraktionen gefällt. Die ersten Fraktionen waren nahezu weiß, die späteren immer stärker gelb gefärbt. Dagegen war in

ihrer Zusammensetzung bis auf die letzte Fraktion kein Unterschied zu konstatieren und diese war nur in geringer Menge und erst nach längerem Stehen in der Kälte ausgefallen. Die lufttrockenen Präparate verloren im Vakuum nichts an Gewicht bis auf Fraktion 11, die bei gewöhnlicher Temperatur 3·57% Gewichtsverlust zeigte. Es ergaben von

Fraktion	3:	0·1886 g	Substanz	0·1268 g	AgCl.
»	4:	0·2064 g	»	0·1389 g	AgCl.
»	8:	0·2119 g	»	0·1426 g	AgCl.
»	9:	0·1743 g	»	0·1175 g	AgCl.
»	11:	0·1736 g	»	0·1087 g	AgCl.

Gefunden, Fraktion					Berechnet für
3	4	8	9	11	$C_2H_3O_3N_2Ag$
50·61	50·64	50·73	50·65	47·15	51·14

Daß den gelben (späteren) Fraktionen tatsächlich die obige Zusammensetzung zukommt, bestätigte eine Elementaranalyse der Fraktion 9. Es ergaben hievon

0·2521 g Substanz 0·1099 g CO_2 und 0·0311 g H_2O .

0·2427 g Substanz bei 14·6° und 741·1 mm : 14·6 cm^3 N.

	Gefunden	Berechnet für
		$C_2H_3O_3N_2Ag$
C	11·89	11·38
H	1·37	1·43
N	13·65	13·31
Ag	50·73	51·14

Zur weiteren Charakterisierung des gelben und weißen Salzes wurde deren Löslichkeit in Wasser bestimmt und zu dem Zwecke ein großer Überschuß der Salze mit Wasser bei 20° durch mehrere Stunden geschüttelt, hierauf ein gewogener Teil der Lösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet und bis zur Gewichtskonstanz darin belassen. Die Bestimmungen ergaben

- 1 Teil weißes Salz löslich in . . . 306 Teilen Wasser,
 1 Teil gelbes Salz löslich in . . . 151 Teilen Wasser.

Das gelbe Salz ist somit ungefähr doppelt so leicht löslich als das weiße, weshalb es ja auch bei der Fraktionierung später ausfällt.

Es wurden ferner aus beiden Salzen durch Umsetzen mit etwas weniger als der berechneten Menge Salzsäure die freien Verbindungen dargestellt; deren wässrige Lösungen wurden im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet und die Rückstände umkristallisiert. Es konnten aber weder im Zersetzungspunkte noch in der Löslichkeit beider Produkte nennenswerte Unterschiede wahrgenommen werden.

Diese letztere Beobachtung würde ihre Erklärung durch die Annahme finden, daß bei der Zerlegung der Silbersalze eine Isomerisierung des Isonitrokörpers in den Nitrokörper stattfindet, von welchem letzterem natürlich nur eine Modifikation möglich wäre. Ich möchte aber aus diesen Beobachtungen vorläufig keine weiteren Schlüsse ziehen, da es mir nur einigemal gelungen ist, die gelbe Modifikation zu erhalten. Ihre Bildung scheint begünstigt zu werden, wenn man die stark konzentrierte wässrige Lösung, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf Nitromalonamid erhalten wird, längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei man, um Zersetzungen möglichst vorzubeugen, öfters Ammoniak zusetzen muß.

Außer dem früher beschriebenen Methyl-derivat wurde bei der Alkylierung mit Jodmethyl zwar nicht als regelmäßiger Begleiter, aber doch bei mehreren Darstellungen ein zweites Produkt erhalten. Seine Zusammensetzung konnte noch nicht genau ermittelt werden, wohl aber ließ sich diese für ein Derivat bestimmen, welches aus ihm durch eine einfache Spaltung erhalten wurde. Darnach ist es zweifelhaft, ob das zweite Alkylierungsprodukt überhaupt direkt dem Nitroacetamid entstamme. Trotz vielfacher Versuche ist mir bisher die Feststellung seiner Muttersubstanz nicht gelungen. Es wurden zu dem Zwecke wiederholt auch die Mutterlaugen, welche bei der Darstellung größerer Mengen Nitroacetamides resultierten, mit Silbernitrat fraktioniert gefällt, die erhaltenen Silbersalze analysiert, aus ihnen die freien Verbindungen isoliert und mit

denselben Alkylierungsversuche angestellt, ohne daß aber dabei sichere Resultate gewonnen werden konnten. Ich beschränke mich daher vorläufig auf eine Beschreibung der erhaltenen Verbindungen.

Das fragliche Alkylierungsprodukt ist selbst in kochendem Methyl- und Äthylalkohol schwer löslich und läßt sich dadurch von dem beigemengten Methylester trennen. Durch wiederholtes Auskochen der erhaltenen Präparate mit absolutem Methylalkohol wurde schließlich eine bei 250 bis 255° unter Zersetzung schmelzende Substanz erhalten, die noch zweimal aus 60 prozentigem Alkohol umkristallisiert wurde. Sie blieb im Vakuum gewichtskonstant und ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0·1665 g lieferten 0·1641 g CO₂ und 0·0421 g H₂O.

0·1403 g lieferten bei 18·15° und 730·1 mm : 36·4 cm³ N.

	Gefunden
C.....	26·88
H :.....	2·81
N.....	28·88

Diese Daten führen zu so komplizierten Formeln (etwa C₁₅), daß man wohl annehmen muß, der vorliegende Körper sei nicht einheitlich. Das Atomverhältnis berechnet sich nämlich zu C₁H_{1·25}N_{0·92}O_{1·16}. Es darf aus demselben geschlossen werden, daß den Hauptanteil ein Körper ausmacht, in dem sich $\frac{C}{N} = \frac{1}{1}$ verhält und daß diesem geringe Mengen eines solchen von größerem Kohlenstoff-Stickstoffverhältnis beigemengt sind. Da nun dem Ausgangskörper — dem Nitromalonamid bzw. Nitroacetamid — auch das Verhältnis 1:1 eigen ist, so geht daraus hervor, daß beim Alkylierungsprozeß ein Teil der angewandten Silberverbindung mit Jodmethyl nicht unter bleibendem Eintritt einer Methylgruppe reagiert. Vielleicht findet auch hier intramolekulare Oxydation eines methylierten Zwischenproduktes unter Abspaltung von Alkylkohlenstoff statt, da das Verhältnis $\frac{C}{O} = \frac{1}{1·15}$ gefunden wurde, während dem Nitroacetamid das Verhältnis $\frac{1}{1·5}$ zukommt.

Obwohl dieser Körper seiner Bildung nach kein Ammoniumsalz sein kann, zeigt er die bemerkenswerte Eigenschaft, mit Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung einer starken Säure zu reagieren. Da aber die Abspaltung von Ammoniak mit einer nur unbedeutenden Veränderung des Verhältnisses $\frac{C}{O}$ (von $\frac{1}{1.15}$ zu $\frac{1}{1.28}$) verbunden ist, ist es sehr fraglich, ob sie durch die Verseifung einer $CONH_2$ -Gruppe bewirkt wird.

Zur Spaltung verwendet man zweckmäßig Kalilauge, da das Kalisalz der gebildeten Säure schwieriger löslich ist als das Natriumsalz. Man setzt zu dem mit Wasser angeriebenen Körper etwas mehr als die berechnete Menge nicht zu verdünnter Kalilauge¹ (auf 1 g die 6 bis 7 cm^3 *n*-KOH entsprechende Menge), läßt einige Zeit stehen und saugt dann das weiße Kalisalz ab. Dasselbe ist in konzentriertem Alkohol auch beim Kochen fast unlöslich, in verdünntem und im Wasser in der Kälte schwierig, in der Hitze leichter löslich und läßt sich am besten aus 50prozentigem Alkohol umkristallisieren. Silbernitrat fällt aus seiner selbst sehr verdünnten wässerigen Lösung ein schwer lösliches Salz in feinen weißen Nadelchen, das beim Erhitzen lebhaft verpufft. Dasselbe wurde zur Feststellung der Zusammensetzung und Basizität der Säure verwendet. Von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz ergaben:

0.1259 g: 0.0625 g AgCl.

0.2050 g: 0.1263 g CO_2 und 0.0217 g H_2O .

0.1379 g: bei 18.2° und 723.1 mm 19.2 cm^3 N.

	Gefunden	Berechnet für $AgC_4H_4O_5N_3$
C	16.80	17.02
H	1.18	1.43
N	15.31	14.93
Ag	38.01	38.27

¹ Dem hiebei auftretenden Geruch nach Ammoniak war stets noch ein anderer, an Pyridin und Methylamin erinnernder beigemengt. Derselbe ist vielleicht auf die Zersetzung jener Verbindung zurückzuführen, die dem zweiten Alkylierungsprodukte hartnäckig beigemengt ist.

Es wurde somit aus dem fraglichen Alkylierungsprodukte eine einbasische Säure von der Formel $C_4H_5N_3O_5$ abgespalten. Zur Isolierung der freien Verbindung wurde das Silbersalz in Wasser aufgeschlämmt, mit Salzsäure zerlegt und das abgesaugte Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Es hinterblieb eine weiße Kristallmasse, die leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Chloroform löslich war. Aus der alkoholischen Lösung mit Äther gefällt, wurde der Körper in kompakten kleinen Drusen erhalten, die bei 101° unter Zersetzung schmolzen. Seine saure Natur ist sehr ausgeprägt, indem er Carbonate zerlegt und in wässriger Lösung schon mit den Salzen der Mineralsäuren (Silberniträt, Bleinitrat, Kupfersulfat) die entsprechenden schwer löslichen Salze abscheidet. Diese zeigen, ebenso wie das in Wasser relativ schwer lösliche Baryum- und Kaliumsalz, recht charakteristische Kristallformen. Mit einem der bisher beschriebenen Körper von gleicher Bruttoformel ist er nicht identisch.

Um seine Bildungsweise aus dem zweiten Alkylierungsprodukte einigermaßen aufzuklären, wurde noch ermittelt, ob und wie viel Ammoniak bei dessen Spaltung gebildet wird. Zu dem Zwecke wurden 0.5860 g desselben, wie oben beschrieben, mit Kalilauge behandelt, das abgesaugte Filtrat und die Waschflüssigkeit im Dampfströme destilliert und das Destillat titriert. Der verbrauchten Säuremenge ($28.1\text{ cm}^3\ 1/10\text{ n-HCl}$) entsprechen 23.4% des gesamten Stickstoffgehaltes des gespaltenen Körpers. Die dabei eintretende Bildung von Ammoniak ließ sich in der Weise konstatieren, daß das neutralisierte Destillat eingeengt, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und hievon ein aliquoter Teil neuerdings der Destillation mit Kali unterworfen wurde. Dabei wurden für das aus 0.1013 g Substanz erhaltene Destillat $18.50\text{ cm}^3\ 1/10\text{ n-HCl}$ verbraucht (entsprechend $0.0990\text{ g NH}_4\text{Cl}$). Es ist dadurch nachgewiesen, daß bei der Einwirkung von Alkalien auf das zweite Alkylierungsprodukt gerade der vierte Teil seines Stickstoffgehaltes, und zwar als Ammoniak ausgespalten wird, und daß (in Anbetracht der Zusammensetzung der abgespaltenen Säure) sein Molekül gleichfalls 4 Atome Kohlenstoff und wahrscheinlich 4 Atome Stickstoff enthält. Vielleicht wird

es durch das Studium des Spaltungskörpers gelingen, die Konstitution des zweiten Alkylierungsproduktes aufzuklären.

6. Reduktion des Nitroacetamids.

Wesentliche Aufschlüsse über die Konstitution des bei der Spaltung von Nitromalonamid erhaltenen Körpers sind durch des letzteren Reduktion nur in einem Falle zu erwarten. Liegt wirklich Nitroacetamid vor, so muß bei seiner energischen Reduktion Amidoessigsäure entstehen, deren Bildung aber an und für sich nurein Beweis wäre, daß das eine der Stickstoffatome mit dem einer Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome fest verbunden sei. Weitere Details der Konstitutionsfrage blieben aber dadurch ungelöst. Ich habe die Untersuchung auch auf diese Reaktion ausgedehnt, weil zunächst die zu erwartenden Zwischenprodukte von Interesse waren: gemäßigte Reduktion könnte unter geeigneten Bedingungen einerseits zu dem noch unbekanntem Isonitrosoacetamid, andererseits zur *N*-Hydroxy-aminoessigsäure führen, die bisher nur auf sehr umständlichem Wege erhalten worden ist. Außerdem sind in dem Falle, daß die Zurückführung auf Amidoessigsäure nicht gelingen sollte, immerhin wichtige Schlüsse rücksichtlich der Konstitution des Nitroacetamides zu ziehen. Ich habe vorläufig die folgenden orientierenden Versuche über die Reduktion in saurer Lösung mit metallischem Zinn und Zinnchlorürlösung ausgeführt.

a) Durch einmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigtes Ammoniumsalz des Nitroacetamides wurde in wenig Wasser gelöst und innerhalb dreier Stunden allmählich Zinnfolie und Salzsäure in solchen Mengen zugefügt, daß im ganzen die eineinhalbfache Menge der zur völligen Reduktion nötigen in Anwendung kam. Nach weiterem fünfständigen Stehen wurde von ungelöstem Zinn abfiltriert, Filtrat und Waschwässer vom Zinn durch Schwefelwasserstoff befreit, im Wasserbade bei gelinder Wärme eingedunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der hiebei ungelöst gebliebene Rückstand war nahezu reines Chlorammonium und enthielt insbesondere keine Amidoessigsäure. Die alkoholische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten einen weißen, sehr

hygroskopischen, kristallinen Rückstand, der schon bei gewöhnlicher Temperatur Fehling'sche Lösung kräftig reduzierte, sich von Hydroxylamin aber durch sein Verhalten gegen Kupferacetat unterscheidet. Salzsaures Hydroxylamin gibt nämlich sowohl in neutraler verdünnter wässriger Lösung, wie auch in Gegenwart freier Salzsäure mit Kupferacetat eine kristallinische weißliche Fällung aus mikroskopischen mehr oder weniger gut ausgebildeten tetraedrischen Formen (vermutlich Kupferchlorür), während das erhaltene Produkt sehr charakteristische Büschel von ungemein feinen Nadeln liefert.

Die Identität dieses Reduktionsproduktes ließ sich noch nicht feststellen, doch dürfte wohl ein Hydroxylaminderivat vorliegen. Da nach den folgenden Versuchen die Anwesenheit von β -Methylhydroxylamin ausgeschlossen ist, ist die Annahme einer Hydroxylaminosäure naheliegend. Ob sie mit *N*-Hydroxylaminoessigsäure identisch ist, ist fraglich, da bei energischer Reduktion Amidoessigsäure vorläufig nicht nachgewiesen werden konnte.

b) Nitroacetamid ist, wie p. 721 ausgeführt wurde, durch konzentrierte Salzsäure leicht spaltbar, wobei die beiden in ihm enthaltenen Kohlenstoffatome getrennt als Kohlensäure und Ameisensäure austreten. Es wäre deshalb möglich, daß unter den Bedingungen der Reduktion bei Gegenwart von Säure gleichfalls eine Abspaltung der CONH_2 -Gruppe stattfände, wodurch die Möglichkeit für die Bildung der Reduktionsprodukte des Nitromethans gegeben wäre. Dieses liefert nun nach V. Meyer und E. Hoffmann¹ bei gemäßigter Reduktion in saurer Lösung Methylhydroxylamin, das ebenso wie Hydroxylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur Fehling'sche Lösung reduziert. Seine Identifizierung ist aber ungemein schwierig, da aus ihm leicht faßbare Derivate nicht erhältlich sind und das von V. Meyer isolierte salzsaure Salz äußerst hygroskopisch und nur auf sehr umständliche Weise von den ihm stets beigemengten Salzen des Ammoniaks und Methylamins zu trennen ist. Dieser Körper wird aber bei energischer Einwirkung starksaurer Zinnchlorürlösung in der Hitze zu

¹ Berl. Ber., 24, 3528.

Methylamin reduziert. Lag daher im erwähnten Reduktionsprodukte des Nitroacetamids Methylhydroxylamin vor, so mußte bei gesteigerter Einwirkung des Zinnchlorürs Methylamin gebildet werden.

Dieser Nachweis wurde auf doppeltem Wege versucht, sowohl qualitativ, als auch durch quantitative Bestimmung des nach energischer Reduktion durch Alkalien abspaltbaren Stickstoffs. Zu letzterem Zwecke wurden 0.1 g reinen Nitroacetamides zunächst wie bei *a* (p. 740) reduziert, hierauf die Reduktionsflüssigkeit mit einem Überschuß von Zinn und Salzsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Endlich wurde nach Übersättigung mit Kali im Dampfströme destilliert und das Destillat titriert. Es wurde hiebei $9.94 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ n-HCl}$ verbraucht, was einer Abspaltung von 1.03 Atomen N entspricht. Zur Bestätigung dessen wurde noch 0.1102 g reines Ammoniumsalz mit der dreimal so großen Menge starksaurer Zinnchlorürlösung, als der berechneten entsprach, durch $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, nachdem vorher eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur digeriert worden war. Die Reduktionsflüssigkeit in der gleichen Weise wie früher behandelt ergab ein Destillat, für das $19.52 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ n-HCl}$ verbraucht wurden, entsprechend einer Abspaltung von 2.15 Atomen N. Der qualitative Nachweis wurde zugleich mit der Untersuchung verbunden, ob die energische Reduktion etwa zur Bildung von Amidoessigsäure führe. Nach Abscheidung des Zinns aus der Reduktionsflüssigkeit wurde diese eingedunstet; der eine Teil des Rückstandes wurde in der bekannten Weise mit Kupferhydroxyd, sowie mit Bleihydroxyd auf Amidoessigsäure untersucht, der andere Teil mit absolutem Alkohol extrahiert und der in Lösung gegangene Anteil auf Methylamin geprüft. Es konnte keiner der beiden Körper aufgefunden werden.

Dadurch ist wohl mit Sicherheit nachgewiesen, daß bei gemäßiger Reduktion Methylhydroxylamin nicht entsteht, denn in diesem Falle hätte die energische Reduktion zur Bildung des leicht erkennbaren Methylamins und zur Abspaltung zweier Atome Stickstoff führen müssen. Der negative Ausfall der Probe auf Amidoessigsäure würde auch die Bildung

von *N*-Hydroxylaminoessigsäure ausschließen. Doch möchte ich diesen letzteren Befund, aus welchem für die Konstitution des Nitroacetamides sehr wichtige Folgerungen zu ziehen wären, solange nicht als endgültig betrachten, bevor ich nicht größere Mengen dieses Körpers der Reduktion unterzogen habe.

Es ist zu vermuten, daß die Reduktion in alkalischer Lösung zu anderen Produkten führen wird und ich hoffe, durch gemäßigte Einwirkung derartiger Agentien vor allem zum Isonitrosoacetamid zu gelangen.

Meine Versuche, auf synthetischem Wege zum Nitroacetamid zu gelangen, waren bisher erfolglos. Ich habe sowohl auf den nach Forcrand¹ und Steiner² dargestellten Nitroessigester wässeriges und alkoholisches Ammoniak in der Kältemischung, bei gewöhnlicher Temperatur und (im geschlossenen Rohr) bei 100° einwirken lassen, als auch die Umsetzung von Bromacetamid mit Silbernitrit unter verschiedenen Bedingungen versucht, ohne aber dabei die Bildung des aus Nitromalonamid erhaltenen Körpers zu beobachten. Ich werde die synthetischen Versuche auf dem letzteren Wege fortsetzen, und auch die Oxydation des Isonitrosoacetamides studieren, die vielleicht zu dem gewünschten Ergebnis führen wird. Der letztere Körper dürfte durch geeignete Spaltung des Isonitrosomalonomides sowie auf synthetischem Wege durch Amidierung des Isonitrosoessigesters zu erhalten sein.

Die bisherigen Ergebnisse dieser Untersuchung zusammenfassend müssen wir sowohl das Nitromalonamid, als auch das aus ihm abgespaltene Nitroacetamid als Verbindungen mit ausgesprochen desmotropem Charakter auffassen. Ihr Verhalten gegenüber Brom, die Eigenschaften der Bromderivate und deren Zurückführbarkeit auf Nitromethan zeigen, daß sie

¹ Compt. rend., 88, 974.

² Berl. Ber., 15, 2.

einerseits als echte Nitrokörper zu reagieren im stande sind, während ihre saure Natur gegenüber Alkalien, ihr Verhalten bei der Alkylierung, sowie die Umwandlung des einen der beiden Körper in ein Isonitrosoderivat noch auf eine zweite den Isonitrokörpern ähnliche Form hinweist. Ob der letzteren wirklich jene den bisher bekannten Isonitrokörpern zugeschriebene Struktur zukomme und in diesem Falle die abweichenden Eigentümlichkeiten unserer Verbindungen auf anderweitige Umlagerungen zurückzuführen sind, oder ob die Isonitrostruktur in unserem Falle überhaupt modifiziert ist, bleibt vorläufig noch fraglich. Die Untersuchungen werden weitergeführt.

Für die bereitwillige Unterstützung und rege Förderung dieser Arbeit möchte ich Herrn Professor K. B. Hofmann, in dessen Institut diese Untersuchung ausgeführt wird, meinen wärmsten Dank aussprechen.
