

# Über Nitroacetamid

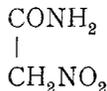
von

Dr. Florian Ratz.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)

In einer früheren Abhandlung<sup>1</sup> wurde gezeigt, daß das als Nitromalonamid angesprochene Einwirkungsprodukt rauchender Salpetersäure auf Malonamid bei der alkalischen Aufspaltung in Cyansäure und in ein Derivat zerfällt, welches in seiner Zusammensetzung und in manchen seiner Reaktionen dem Amide der Nitroessigsäure entspricht



Seine Konstitution in völlig einwandfreier Weise auf synthetischem Wege zu ermitteln, war bisher noch nicht möglich gewesen. Die Einwirkung von Ammoniak auf den aus Bromessigester und Silbernitrit dargestellten Forcrand-Steiner'schen Nitroessigester wäre zwar bei einem positiven Ergebnis eine wesentliche Bestätigung der angenommenen Konstitution gewesen. Der negative Ausfall der Reaktion dagegen konnte aus zweifachen Gründen nicht ohneweiters gegen diese Auffassung verwertet werden. Zunächst ist es denkbar, daß unter den gegebenen experimentellen Bedingungen der Nitroester gar nicht in der vorausgesetzten Weise zu reagieren vermag,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, Bd. 25, p. 55 und 687 ff.

sodann ist es durch eine eingehende Untersuchung von Scholl in Frage gestellt, ob der Forcrand-Steiner'sche Ester überhaupt den wahren Nitroessigester enthält.<sup>1</sup> Da bisher ebenso die Umsetzung von Bromacetamid mit Silbernitrit erfolglos geblieben ist und auch das Isonitrosoacetamid bei seiner Oxydation nicht in den Nitrokörper überführbar war, so sind die einwandfreien synthetischen Reaktionen zum Konstitutionsnachweise ziemlich erschöpft.

Für einen solchen kommt somit bis auf weiteres nur das Studium der Derivate des Nitroacetamids in Betracht. Im folgenden werden die auf die Alkylierung bezüglichen Beobachtungen mitgeteilt, durch welche es in der Tat gelungen ist, ein nicht unwesentliches Argument, und zwar zu Gunsten der bisherigen Konstitutionsauffassung zu gewinnen. Führt man nämlich in das Nitroacetamid durch Einwirkung von Jodalkyl auf seine Silberverbindung Alkylgruppen ein, so erhält man Derivate, die noch ein gegen Brom austauschbares Wasserstoffatom enthalten und die glatt durch intramolekulare Oxydation der Alkylgruppe überführbar sind in Aldehyde und zwei

---

<sup>1</sup> Scholl und Schöpfer (Berl. Ber., 34, 870). Ich habe meine darauf bezüglichen Versuche, die allerdings schon vor der Scholl'schen Arbeit größtenteils abgeschlossen waren, trotz der Resultate dieser Autoren kurz erwähnt, weil es mir nicht ganz ausgeschlossen erschien, daß in gewissen Fraktionen des Forcrand-Steiner'schen Produktes etwas von dem wahren Nitroester enthalten sei. Sollte in dem gleich zu erwähnenden Bouveault-Wahl'schen Ester, wie wohl zu vermuten ist, der Ester der wahren Nitroessigsäure vorliegen, so würde das negative Ergebnis meiner Versuche eine Bestätigung der Resultate Scholl's bilden. Der Ester von Bouveault-Wahl war nämlich unter den gleichen Bedingungen nahezu quantitativ in sein Amid überführbar. Bei der leichten Isolierbarkeit desselben wären auf diesem Wege schon sehr geringe Mengen des Nitroesters zu entdecken.

Was die Bemerkung des Herrn Dr. W. Steinkopf, Berl. Ber., 37, 4626, betrifft, so beschränke ich mich auf den Hinweis, daß ich noch vor dessen Publikation seinem Vorstande Herrn Prof. Scholl auf eine den gleichen Gegenstand betreffende freundliche Mitteilung ausdrücklich geantwortet habe, daß mir die bezügliche Literatur wohl nicht unbekannt gewesen sei, daß ich jedoch beabsichtigte, auf den Gegenstand erst in einer weiteren Abhandlung einzugehen. Ich fügte auch bei, daß ich natürlich den Bouveault-Wahl'schen Ester mit Ammoniak und Alkylaminen umzusetzen versucht habe und dabei zu mit den von mir auf anderem Weg erhaltenen identischen Derivaten gelangt bin.

isomere Derivate, welche ein Atom Sauerstoff weniger enthalten als Nitroacetamid und in denen ihrem ganzen Verhalten nach das Syn- und Antiisonitrosoacetamid vorliegen. Das eine der beiden Isomeren konnte überdies auf synthetischem Weg identifiziert werden.

In den letzten Jahren wurden zwar insbesondere von Bouveault und Wahl Ester dargestellt, die ihrer Zusammensetzung und gewissen Reaktion nach den Estern der Nitroessigsäure entsprechen und aller Wahrscheinlichkeit nach wohl auch sind. Sie wurden aber durchaus durch Abbau aus höheren Verbindungen erhalten und zeigten sich identisch mit der von Bouveault und Wahl aus Nitromalonester durch Spaltung mit Kalilauge gebildeten Verbindung. Da zur Entscheidung ihrer Konstitution vornehmlich die letztere Bildungsweise herangezogen wurde, das Nitroacetamid aber gerade durch analoge Reaktionen aus dem Nitromalonamid, beziehungsweise dem Nitromalonester erhalten worden war, so ließ sich der Bouveault-Wahl'sche Ester für den einwandfreien Konstitutionsnachweis des Nitroacetamids nicht verwenden. Wohl aber habe ich ihn mit Vorteil zur Darstellung des Ausgangsmaterials benützen können. Er war nämlich glatt in ein Amid überführbar, welches sich, wie auf Grund der Bildung des Esters aus Nitromalonester vorausgesetzt werden konnte, mit dem auf anderem Weg erhaltenen Nitroacetamid identisch zeigte. Nachdem die genannten Autoren für die Darstellung ihres Esters eine sehr einfache Methode ausgearbeitet haben, so ist die Darstellung des fraglichen Körpers auf diesem Weg ökonomischer als die aus Malonester.

### Darstellung des Nitroacetamids aus Nitroessigester.

Zur Darstellung wurde der Ester benützt, der nach Bouveault und Wahl durch Einwirkung eines Gemisches von absoluter Salpetersäure und Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch von Acetessigester und Essigsäureanhydrid erhalten wird. Beobachtet man die von den Autoren ermittelten Kautelen sehr genau, so erhält man den Nitroester in recht guter Ausbeute. Versetzt man dessen absolut alkoholische Lösung

unter Kühlung mit alkoholischem Ammoniak, so fällt das Ammoniumsalz des Esters in weißen feinen Nadelchen aus. Zur Analyse wurde die Kristallisation rasch abgesaugt und aus Alkohol, dem etwas Ammoniak zugesetzt war, umkristallisiert. Von der lufttrockenen Substanz ergaben:

0·1759 g 0·2055 g CO<sub>2</sub> und 0·0922 g H<sub>2</sub>O,  
0·1667 g 28·1 cm<sup>3</sup> N bei 19·0° und 730·5 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> N(NH <sub>4</sub> )
C .....	31·97	31·87
H .....	6·71	5·84
N .....	18·70	18·64

Läßt man dagegen den Ester mit einem Überschuße wässerigen oder alkoholischen Ammoniaks längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erhitzt kurze Zeit auf etwa 100°, so tritt glatte Bildung des Amids ein. Mit Vorteil erhitzt man 1 Teil Ester mit zirka 5 bis 6 Volumina absoluten Alkohols, der mit Ammoniak völlig gesättigt ist, durch 1/2 bis 1 Stunde auf 100°. Das sich zunächst unter starker Erwärmung ausscheidende Ammoniumsalz des Esters geht dabei allmählich in Lösung und nach kurzer Zeit tritt eine reichliche Kristallisation von Nadeln auf. Zur Reinigung wurden dieselben aus kochendem 50- bis 70prozentigen Alkohol unter Zusatz von etwas Ammoniak und Tierkohle umkristallisiert, wobei das Produkt in stark lichtbrechenden, fast rein weißen Nadeln erhältlich ist. Es erwies sich sowohl durch seinen Zersetzungspunkt 149 bis 150°, seine Löslichkeitseigenschaften, die Zusammensetzung des Silbersalzes, als wie die Eigenschaften der freien Säure und der aus ihr erhaltenen Brom- und Methyl-derivate als völlig identisch mit der aus dem Amide und dem Ester der Nitromalonsäure erhaltenen Verbindung. Da die Umsetzung sehr glatt verläuft und das Ammonsalz in absolutem Alkohol fast unlöslich ist, so ist die Ausbeute nahe quantitativ.

Von dem im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Silbersalz ergaben

0·1625 g 0·1102 g AgCl,

0·2465 g 28·90 cm<sup>3</sup> N bei 17·5° und 731 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag
N .....	13·08	13·30
Ag .....	51·04	51·14

**Einwirkung primärer Amine.** Ebenso wie Ammoniak wirken auch Monomethyl- und Äthylamin auf den Bouveault-Wahl'schen Nitroester. Zur Darstellung der alkylierten Amide wurde 1 Teil Ester mit 3 bis 3½ Teilen der 33prozentigen wässrigen Aminlösungen im geschlossenen Rohre durch 2 bis 3 Stunden auf 100° erhitzt. Im Vakuum eingedunstet, wurden die Alkylammoniumsalze der bezüglichen Amide als strahlig kristallinische, schwach gelblich gefärbte Massen erhalten, die sehr leicht in Wasser, leicht in Äthyl- und Methylalkohol, etwas weniger leicht in Aceton, schwer in kaltem Chloroform, Äther und Benzol löslich waren.

Die wiederholt aus Chloroform umkristallisierte Methylammoniumverbindung schmolz unscharf unter schwacher Zersetzung bei 120° und ergab, im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz belassen, bei der Analyse Zahlen, die dem Methylammonsalze des Nitroacetmethylamids entsprechen.

Es ergaben

0·1566 g 0·1837 g CO<sub>2</sub>, 0·0897 g H<sub>2</sub>O,

0·1558 g 38·9 cm<sup>3</sup> N bei 17·2° und 730 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>
C .....	32·00	32·18
H .....	6·37	7·43
N .....	27·83	28·23

Aus den Alkylammoniumsalzen sind auf dem Umwege der Silbersalze die freien alkylierten Amide erhältlich. Die Methylverbindung erwies sich als identisch mit dem Derivat, welches ich durch alkalische Spaltung des symmetrischen Dimethylamids der Nitromalonsäure erhalten habe. Ich werde auf diese Verbindungen gelegentlich einer weiteren Mitteilung zurückkommen, die sich auch mit den Einwirkungsprodukten sekundärer Amine auf den Nitroester befassen wird.

### Alkylierung des Nitroacetamids.

An anderem Orte (Monatshefte für Chemie 25, 733) wurden Beobachtungen mitgeteilt, die bei der Methylierung des Nitroacetamids durch Einwirkung von Jodmethyl auf seine Silberverbindung gemacht wurden. Zur Aufklärung der Konstitution des hierbei erhaltenen Methylderivates wurden dessen Reduktion und alkalische Spaltung beabsichtigt. Vor Ausführung dieser Versuche habe ich zunächst die Einwirkung anderer Alkyljodide verfolgt und dadurch in der Tat die Struktur der erhaltenen Alkylverbindungen einigermaßen sicher feststellen und für die Aufklärung des Alkylierungsprozesses selbst einige Anhaltspunkte gewinnen können.

**Einwirkung von Jodäthyl.** Unter Berücksichtigung des beobachteten Einflusses von Temperatur, Verdünnungsmittel und Isolierungsart sind bei der Alkylierung die besten Ausbeuten erhältlich auf folgende Weise: Die fein zerriebene Silberverbindung wird bei tiefer Temperatur (zirka  $5^{\circ}$ ) in der fünffachen Menge reinsten Acetons (aus Bisulfit) unter Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyls (1·05 bis 1·1 Mol) konstant geschüttelt. Die Schütteldauer ist bei gleicher Intensität merklich abhängig von der angewandten Menge Jodäthyls und der Temperatur. Sie beträgt 20 bis 36 Stunden. Nach dieser Zeit ist das gesamte Silbersalz umgesetzt, denn es besteht dann — wie des öfteren konstatiert wurde — der ungelöste Anteil nur mehr aus Jodsilber. Von diesem wurde abgesaugt, einige Male mit Aceton gewaschen und die vereinigten Filtrate durch Destillation im guten Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur (Kühlung der Vorlage mit Kältemischung)

konzentriert, bis die Ausscheidung von Kristallen schon sehr reichlich geworden. Es ist zweckmäßig, in einem Zuge möglichst weit einzuengen, was bei Verwendung entsprechend weiter Kapillaren, die überdies am unteren Ende zur Vermeidung von Verlegung konisch erweitert sind, mit den gewöhnlichen Apparaten gelingt. Man bringt hierauf die Kristallisation im Destillationskolben durch kurzes, sehr mäßiges Erwärmen zur Lösung, entleert in ein geeignetes Kristallisationsgefäß und läßt im Kältegemisch kristallisieren. Nach etwa halbstündigem Stehen saugt man die aus feinen Nadelchen bestehende Kristallisation ab und wäscht mit einer geringen Menge gekühlten absoluten Alkohols nach. Es empfiehlt sich, Mutterlauge und Waschalkohol im Vakuum nochmals bis zur eben beginnenden Kristallisation weiter zu konzentrieren. Das erhaltene Produkt bildet gut ausgebildete weiße Nadeln, die sehr leicht in Methylalkohol, Essigäther und Aceton, etwas weniger leicht in Äthylalkohol, schwieriger in kaltem Wasser, noch schwerer in Benzol und Äther löslich sind. Aus allen Lösungsmitteln erhält man die Verbindung in der gleichen Kristallform. Von absolutem Alkohol bedarf sie bei 17° etwa 38, bei -5° etwa 120 Volumteile zur Lösung. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung bei 114°. Die trockene Substanz hat, ähnlich wie es für das Methylderivat beobachtet wurde, nur in etwas geringerem Maße die Eigenschaft, spurenweise verstäubt lebhaft zum Niesen zu reizen.

Die aus Aceton ein- (Substanz *a*), beziehungsweise zweimal (Substanz *b*) umkristallisierte Verbindung ergab, im Vakuum bis zu Konstanz des Gewichtes belassen, die auf ein Monoäthylderivat stimmenden Zahlen.

0·1996 *g* Substanz *a* lieferten 0·2599 *g* CO<sub>2</sub>, 0·1015 *g* H<sub>2</sub>O.

0·1832 *g* Substanz *a* lieferten 34·7 *cm*<sup>3</sup> N bei 13·8° und 722·5 *mm*.

0·1700 *g* Substanz *b* lieferten 0·2247 *g* CO<sub>2</sub>, 0·0858 *g* H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_2H_3O_3N_2(C_2H_5)$
	<i>a</i>	<i>b</i>	
C . . . . .	35·51	36·06	36·06
H . . . . .	5·66	5·61	6·10
N . . . . .	21·24	—	21·25

Die Molekulargewichtsbestimmung der Substanz wurde nach der Siedemethode, und zwar in Aceton- und äthylalkoholischer Lösung durchgeführt. Es zeigten sich hiebei bemerkenswerte Abweichungen. Der Siedepunkt der betreffenden Lösungen steigt nämlich nach kurzer Siededauer zu einem Maximum an, um dann konstant zu sinken. Dieses Sinken findet in der Acetonlösung langsam, in der alkoholischen Lösung dagegen so rasch statt, daß sich das Maximum der Siedetemperatur kaum durch 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Minuten erhält. Ich gebe im folgenden die Resultate von je zwei Bestimmungen in Aceton und Alkohol.

#### Lösungen in Aceton.

Nummer	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Siededauer in Minuten	Siedepunkts- erhöhung	Berechnetes Molekulargewicht
1	2·47	4	0·257	161
		5	0·258	160
		7	0·258	160
2	4·12	4	0·146	170
		5	0·152	168
		17	0·137	174
		20	0·131	177
		29	0·113	186
		43	0·095	195

#### Lösungen in Alkohol.

Bei beiden Beobachtungsreihen wurden nach 12 Minuten langem Sieden neue Substanzmengen zugegeben. Der Berechnung ist die zu dieser Zeit abgelesene Temperatur zu Grunde gelegt.

Siededauer in Minuten	Nr. I			Nr. II		
	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Siedepunkterhöhung	Molekulargewicht	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Siedepunkterhöhung	Molekulargewicht
2 $\frac{1}{2}$	1·88	0·097	223	2·20	0·118	214
4		73	297		0·110	230
6		68	319		0·078	324
10		57	381		0·077	328
12	1·89	55	395	2·62	0·067	377
14 $\frac{1}{2}$ (21 $\frac{1}{2}$ )		0·072	229		0·129	234
16 (4)		53	311		0·101	298
18 (6)		33	499		0·066	460
22 (10)		23	716		—	—
24 (12)		20	823		0·021	1440

Das nach der Formel  $C_2H_3O_2N_2(C_2H_5)$  berechnete Molekulargewicht beträgt 132·1.

Der kleinste Wert aus den Bestimmungen in Aceton ist somit um zirka 25%, in Alkohol um fast 70% größer als der berechnete. Die Bestimmungen in Aceton weisen mit genügender Sicherheit auf das einfache Molekulargewicht hin. Das Ansteigen der Werte auf das mehr als Achtfache des normalen kann natürlich nicht durch eine Polymerisation des Körpers bedingt sein, vielmehr muß auf Zersetzung unter allmählicher Bildung eines flüchtigen Stoffes geschlossen werden, dessen Löslichkeitsbeziehungen im Dampfzustande zu Alkohol derartige sind, daß eine Erhöhung des Dampfdruckes der Lösung eintritt. Analoge Zersetzungserscheinungen wurden wohl bei den höheren Alkylderivaten, jedoch nicht bei dem Methylderivat beobachtet. Auf den Chemismus des Vorganges wird im folgenden eingegangen werden.

Die Ausbeute an Äthylderivat konnte auch bei sorgfältiger Beobachtung der günstigsten Darstellungsbedingungen nicht über 30% der berechneten Menge gebracht werden. Selbst

unter Berücksichtigung des in den Mutterlaugen verbleibenden Anteiles dürfte sie kaum mehr als 33 bis 35% betragen. Da nun, wie erwähnt, die Umsetzung der Ag-Verbindung mit dem Jodalkyl nach entsprechend langem Schütteln eine vollständige war, so mußten bei der Alkylierung noch andere Produkte gebildet worden sein. Trotz vielfacher Bemühung war es bisher noch nicht möglich gewesen, alle Reaktionsprodukte zu fassen: ihre Isolierung scheiterte zum Teil an ihrer außerordentlichen Zersetzlichkeit. Nur eines der weiteren Reaktionsprodukte ließ sich noch abtrennen, und zwar dadurch, daß die letzten Mutterlaugen vom Äthylderivat im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur (ohne jede Erwärmung) so weit als nur zugänglich eingeeengt wurden. Der hiebei erhaltene Kristallbrei wurde in der Kältemischung weiter abgekühlt, möglichst rasch abgesaugt und mit gekühltem Alkohol gewaschen. Es zeigte sich, daß man den gleichen Körper aus der Mutterlauge durch fraktionierte Fällung mit Ligroin erhält.

Er wies nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol einen Zersetzungspunkt von 98° auf, reagierte in wässriger Lösung schwach sauer und war seiner Zusammensetzung und allen seinen Eigenschaften nach identisch mit Nitroacetamid. In Alkohol gelöst, fiel auf Zusatz von  $\text{NH}_3$  das charakteristische, bei 149° sich zersetzende Ammoniumsalz aus, das, in wässriger Lösung mit Silbernitrat gefällt, eine in mikroskopischen Drusen kristallisierende Silberverbindung ergab, welche die Zusammensetzung des Nitroacetamid-silbers aufwies. In wässriger Lösung mit Br behandelt, wurde aus dem freien Körper und seinem Ammoniumsalze das charakteristische Dibromid erhalten. Es ergaben von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz

0·2154 g 0·1788 g  $\text{CO}_2$ , 0·0661 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$
C .....	22·64	23·07
H .....	3·41	3·88

Vom trockenen Silbersalze lieferten

0·2351 g 0·15915 g AgCl,  
0·1934 g 23·5 cm<sup>3</sup> N bei 18·1° und 725·3 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag
Ag .....	50·95	51·14
N .....	13·41	13·30

Die Ausbeute beträgt etwa 27%, bezogen auf das in der Silberverbindung enthaltene Nitroacetamid.

Aus den letzten Mutterlaugen ist durch Fällung mit Ligroin oder durch freiwillige Verdunstung im Vakuum über Schwefelsäure und Kali ein gelblicher, sirupöser Körper erhältlich, der bisher noch nicht in analysierbare Form gebracht werden konnte. Er ist äußerst unbeständig und zersetzte sich des öfteren spontan unter lebhafter Gasentwicklung und Verkohlung. Versucht man den sirupösen Rückstand durch Belassen im Vakuum in fester Form zu bekommen, so tritt zwar allmähliches Erstarren ein, aber selbst bei tiefer Temperatur findet bald Zersetzung unter Aufblähen der Masse und Schaumbildung statt. Die in dieser Weise erhaltenen Zersetzungsprodukte wurden reserviert, da vielleicht ihre Untersuchung einen Rückschluß auf die Zusammensetzung des labilen Derivates gestatten wird.

Es wurde auch versucht, durch Anwendung eines leichtflüchtigen Verdünnungsmittels (Äther) bei der Alkylierung diesen zersetzlichen Körper zu fassen. Es zeigte sich jedoch, daß unter diesen Bedingungen die Umsetzung so träge verläuft, daß schon infolge der dadurch nötigen längeren Schütteldauer Zersetzung eintritt.

Auf den Reaktionsverlauf der Alkylierung scheint übrigens das Verdünnungsmittel (es kamen Äther, Methyläthylalkohol und Aceton zur Anwendung) ohne Einfluß zu sein.

**Einwirkung höherer Alkyljodide.** Das abweichende Verhalten des Äthylderivates bei der Molekulargewichtsbestimmung sowie die eventuelle Möglichkeit, bei Einführung anderer

Alkyle in das Nitroacetamid das labile Reaktionsprodukt zu fassen, gab Veranlassung, auch noch die Einwirkung von Propyl- und *i*-Amyljodid zu untersuchen. Die Umsetzungen wurden in absolut methylalkoholischer Lösung sonst unter den für das Äthylderivat ermittelten Bedingungen vorgenommen; das Gleiche gilt betreffs Isolierung der Reaktionsprodukte.

Die erhaltenen Alkylderivate erwiesen sich in ihren Löslichkeitseigenschaften und Zersetzungsreaktionen durchaus ähnlich dem Äthylkörper. Für die Isolierung der labilen Derivate bot aber die Alkylierung mit den höheren Aklyljodiden, die der Äthylierung ähnlich verläuft, leider keine Vorteile.

**Propylderivat.** Die Ausbeute an demselben betrug 32% der theoretischen. Es bildet weiße Nadeln, die leicht in Aceton und Äthylalkohol, etwas weniger leicht in Methylalkohol und Chloroform, schwierig in kaltem Wasser und Äther, sehr schwierig in Benzol, unlöslich in Ligroin sind. Aus sämtlichen Lösungsmitteln kristallisiert die Verbindung in weißen, gut entwickelten Nadeln aus. Ihr Zersetzungspunkt lag nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Äther bei 107°. Von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz ergaben

0·1663 g 0·2509 g CO<sub>2</sub>, 0·0988 g H<sub>2</sub>O,  
0·1677 g 29·8 cm<sup>3</sup> N bei 17·2° und 726·1 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ·C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
C .....	41·16	41·06
H .....	6·60	6·90
N .....	19·71	19·22

***i*-Amylderivat.** Dasselbe wurde in einer Ausbeute von zirka 28% der theoretischen erhalten. Es bildet weiße, fettglänzende Schuppen, welchen auch nach wiederholtem Umkristallisieren ein schwacher, fuselartiger Geruch anhaftet. Die Verbindung ist leicht in Aceton, Methyl-, Äthylalkohol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Äther und Benzol, auch etwas in heißem Ligroin löslich. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther schmolz es unter schwacher Zersetzung bei 100 bis 101°.

Es ergaben von der im Vakuum gewichtskonstant gewordenen Substanz

0·1493 g 0·2639 g CO<sub>2</sub>, 0·1005 g H<sub>2</sub>O,  
0·1422 g 20·1 cm<sup>3</sup> N bei 19·7° und 731·1 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für <u>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>11</sub></u>
C .....	48·22	48·23
H .....	7·48	8·10
N .....	15·96	16·12

### Spaltung der Alkylderivate unter Oximbildung.

Hält man eine konzentrierte Auflösung von Äthylnitroacetamid in Wasser, Alkohol, Aceton oder einem andern indifferenten Lösungsmittel längere Zeit auf höhere Temperatur, so macht sich ein scharfer, stechender Geruch nach Aldehyd bemerkbar. Nach genügend langem Erhitzen kristallisiert nicht mehr der ursprüngliche Körper aus und es erweist sich sodann die Gewichtsmenge des fixen Abdampfungsrückstandes als wesentlich geringer wie die in Anwendung gekommene Äthermenge. Analog verhält sich das Propyl- und Amyl-, jedoch nicht das Methylderivat. Um die nötige Zersetzungsdauer zu bestimmen, wurden nach verschieden langer Einwirkung siedenden Alkohols Rückstandsbestimmungen ausgeführt, wobei sich nach zirka 1 $\frac{1}{2}$ stündiger keine weitere Gewichtsabnahme zeigte. Zum Nachweise der vermuteten Aldehydbildung wurde die Erhitzung im Wasserbad am Rückflußkühler vorgenommen und schließlich in Fraktionen abdestilliert. Beim Äthyl-, Propyl- und Amylderivat zeigten die Destillate sehr kräftig die Aldehydreaktionen,<sup>1</sup> während diese beim Methylprodukt nur schwach auftraten. Dagegen war im letzteren Fall ein ziemlich starker, an Salpetersäureester erinnernder Geruch

<sup>1</sup> Ich beschränkte mich hiebei vorläufig auf die Reaktionen mit fuchsin-schwefeliger Säure und mit ammoniakalischer Silberlösung. Anlässlich weiterer Untersuchungen mit größeren Substanzmengen soll übrigens der Aldehydnachweis noch in strengerer Form erbracht werden.

wahrzunehmen, der beim Äthylprodukt erst nach sehr langem Kochen bemerkt wurde.

Aus dem Abdampfungsrückstande ließen sich in annähernd gleicher Menge zwei isomere Körper von der Zusammensetzung  $C_2H_4N_2O_2$  isolieren, die somit um ein Atom Sauerstoff weniger enthalten als Nitroacetamid. Außer diesen beiden Derivaten und den entsprechenden Aldehyden waren keine weiteren Zersetzungsprodukte auffindbar. In Übereinstimmung damit zeigte sich die Gesamtmenge des fixen Rückstandes, die beim Äthyl-, Propyl- und Amyl-, jedoch nicht beim Methylderivat in guter Annäherung der theoretischen Menge entsprach, die sich aus der Gleichung



ergibt.

Alkylderivat	Rückstand %	
	gefunden	berechnet
Äthyl . . . . .	68	66·7
Propyl . . . . .	62	60·3
<i>i</i> -Amyl . . . . .	52	50·6
Methyl . . . . .	95	77·2

**Trennung der Isomeren.** Die Trennung dieser beiden bei der Autoreduktion entstehenden Verbindungen, in welchen, wie unten gezeigt wird, die beiden Oxime des Acetamids vorliegen, gelang in der Weise, daß das Gemenge zunächst wiederholt mit kleinen Mengen Essigäther ausgekocht wurde, wobei ein besonders schwer löslicher Anteil ungelöst zurückbleibt. Durch wiederholte Behandlung der sich aus den Lösungen abscheidenden Kristallisationen in gleicher Weise gelingt es noch, eine weitere Menge desselben Körpers abzutrennen. Zu seiner Reinigung wird er am besten aus einer großen Menge Essigäther umkristallisiert, aus dem er sich in rein weißen, warzenförmigen Drusen abscheidet. Die Mutterlaugen hinterlassen beim Verdunsten das zweite Isomere, das durch wiederholtes Umkristallisieren aus wenig Essigester in fast weißen, nadelförmigen Kristallen erhalten wurde. Bei Verarbeitung

großer Mengen empfiehlt es sich, als Vortrennung den Abdampfungsrückstand aus wenig siedendem absoluten Alkohol umzukristallisieren, in dem der in Essigester schwer lösliche Anteil gleichfalls schwer löslich ist.

Im folgenden wird das in Essigester leicht lösliche Isomere als  $\alpha$ -, das andere als  $\beta$ -Oxim angesprochen.

### $\alpha$ -Oxim.

Dasselbe ist in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol ziemlich leicht, etwas schwieriger in Essigäther und Aceton, noch schwieriger in Äther, Chloroform und Benzol löslich. Es ist am besten aus Essigester oder Aceton umzukristallisieren und bildet fast weiße Nadelchen oder Drusen von solchen. Beim Erhitzen tritt bei  $129^\circ$  Zersetzung unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung ein. Von der im Vakuum bis zum konstanten Gewichte getrockneten Probe ergaben

0·1463 g 0·1481 g  $\text{CO}_2$  und 0·0569 g  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
0·1318 g 37·5  $\text{cm}^3$  N bei  $13\cdot1^\circ$  und 715 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
C .....	27·62	27·27
H .....	4·32	4·57
N .....	31·65	31·87

Die wässrige Lösung des Körpers reagiert schwach sauer und gibt in einigermaßen konzentriertem Zustand auf Zusatz von Silbernitrat eine sehr charakteristische, in weißen, feinen, dichten Nadeldrusen sich abscheidende Verbindung, welche jedoch kein Salz des Oxims, sondern eine Doppelverbindung desselben mit Silbernitrat bildet. Von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz ergaben

0·1725 g 0·0711 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{AgNO}_3$
Ag .....	31·02	31·18

Um zu echten Salzen zu gelangen, ist es nötig, der wässerigen Lösung die äquivalente Menge Alkali oder Ammoniak zuzusetzen.<sup>1</sup> Die Alkalisalze erhält man am besten durch Zusatz der berechneten Menge Alkoholats zur absoluten Alkohollösung in Form feiner, weißer, kristallinischer Niederschläge. Das Silbersalz erhält man auf Zufügen der berechneten Menge Alkalis zur mit Silbernitrat versetzten Lösung oder auch in umgekehrter Reihenfolge als anfänglich schwach gelblicher, amorpher Niederschlag, der bald unter Bildung mikroskopisch dichter kleiner Nadeldrusen seine Farbe in Hellgrau verändert. Im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergaben, sehr vorsichtig erhitzt und geglüht,

0·1985 g 0·1095 g Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3N_2O_2Ag$
Ag .....	55·17	55·34

Die Molekulargewichtsbestimmung des freien Oxims wurde nach der Siedemethode in absolutem Alkohol ausgeführt, wobei die Siedetemperatur sich rasch einstellte und auch bei längerem Erhitzen konstant blieb.

Es ergaben bei einer Lösung von

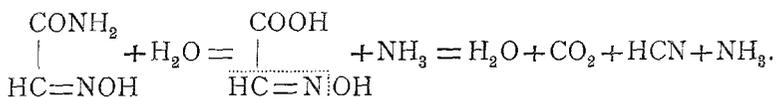
g in 100 g Alkohol	Siedepunkts- erhöhung	Berechnetes Molekulargewicht
2·200	0·253°	100·1
4·383	0·511°	98·6
	theoret.	88·1

somit die dem einfachen Molekül  $C_2H_4N_2O_2$  entsprechenden Zahlen. Daß wir es in dieser einbasischen Säure mit einem der

<sup>1</sup> Es sei auch erwähnt, daß weder die Lösungen des freien  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oximes noch deren Alkalisalze die für gewisse Isonitrosoverbindungen charakteristische Blaufärbung mit Ferrosalzen liefern (vergl. Monatshefte für Chemie 25, p. 82 und 100).

noch unbekanntem Oxime des Acetamids zu tun haben, war sowohl aus dessen Spaltungsreaktionen mit verdünnten Säuren, Alkalien und konzentrierter Salzsäure als auch nach seiner Synthese aus *i*-Nitrosoessigester zu folgern.

**Spaltung durch verdünnte Säuren.** Bei andauerndem Erhitzen der Verbindung mit verdünnten Säuren wird das eine der beiden Stickstoffatome verhältnismäßig rasch als Ammoniak, das zweite allmählich als Cyanwasserstoff abgetrennt, was in voller Übereinstimmung mit der angenommenen Oximstruktur steht:



Zur messenden Verfolgung der Spaltung wurde 1 Mol in 50 l Wasser gelöst und unter Zusetzen von  $\frac{50}{2}$  Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Dampfstrom destilliert. Es wurde hierbei *a*) die Menge sich abspaltenden Cyanwasserstoffes durch Titration mit Silber, *b*) der verseifte Amidstickstoff nach verschieden langer Einwirkungsdauer bestimmt; endlich wurde *c*) der Einfluß verschiedener Säuremengen bei gleicher Einwirkungsdauer (15') beobachtet.

*a*)

Destillationsdauer in Minuten	Abgesp. CNH 1 Mol = 100
5	1
12	6
22	10
37	17
60	27
109	44
177	61

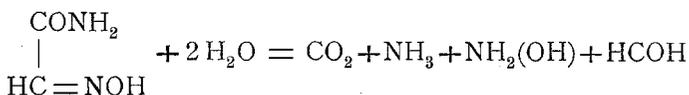
b)		c)	
Dauer in Minuten	Abgesp. $\text{NH}_3$ 1 Mol. = 100	Normalität der Säure	Abgesp. $\text{NH}_3$ 1 Mol. = 100
5	86·2	5	26·2
15	93·0	10	65·0
180	99·0	50	93·0

**Spaltung durch verdünnte Alkalien.** Die verseifende Wirkung derselben wurde hier um vieles träger gefunden als die der Säuren. Es wurde die Abhängigkeit der Ammoniakabspaltung von der Einwirkungsdauer verfolgt, indem 1 Mol, in 66 l Wasser gelöst, mit 80 Mol KOH der Dampfstromdestillation unterworfen wurde. Hierbei zeigte es sich, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, daß ungefähr 75% des Amidstickstoffes verhältnismäßig rasch, der übrige Teil sehr langsam abgespalten wird. Bei langer Einwirkungsdauer wird aber sogar mehr als die 1 Atom N entsprechende Menge  $\text{NH}_3$  abgespalten (Verseifung sich allmählich bildenden Cyanwasserstoffes).

Destillationsdauer in Minuten	Abgesp. N	Destillationsdauer in Minuten	Abgesp. N
3	13·8	33	78·1
6	28·0	56	84·4
9	40·4	100	91·8
15	57·6	150	95·2
23	70·4	236	112·6

**Spaltung durch konzentrierte Salzsäure.** Es wurde 1 Teil der fraglichen Verbindung mit 10 Teilen konzentrierter HCl im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Beim Öffnen desselben tritt unter starkem Drucke Kohlendioxyd aus. Der Rohrinhalt

destilliert, liefert ein Destillat, welches auf Silbernitrat eine schwach reduzierende Wirkung äußerte, und einen Rückstand, dem nach dem völligen Austrocknen durch absoluten Alkohol ein löslicher Anteil entzogen werden konnte. Dieser blieb nach dem Verdunsten des Alkohols als weiße, hygroskopische, blätterig-kristallinische Masse zurück, welche Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reduzierte und durch Umsetzung mit Benzophenon in das Benzophenoxim als Hydroxylamin identifiziert wurde. Die Spaltung, welche nach der Gleichung



vor sich geht, beweist somit gleichfalls die Oximnatur der vorliegenden Verbindung.

**Synthese aus *i*-Nitrosoessigester.** Als Ausgangsmaterial wurde der nach Bouveault und Wahl<sup>1</sup> aus Acetessigester und Nitrosylschwefelsäure dargestellte Ester benützt. Das einmal im Vakuum fraktionierte Präparat erwies sich bereits als genügend rein. Der Ester ließ sich durch die 1½ stündige Einwirkung von 5 bis 6 Volumina absolut alkoholischen Ammoniaks auf 1 Teil Ester bei 65 bis 70° im geschlossenen Rohre glatt in das Amid überführen. Zu seiner Isolierung dampft man die rot gefärbte Reaktionsflüssigkeit (auch der Rohester nahm für sich beim Stehen eine rotbraune Färbung an) auf ein geringes Volumen ein, fällt rötliche Schmierer durch etwas Äther aus und konzentriert das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation. Das Amid scheidet sich in gut gebildeten Nadeldrusen ab, die durch ein- bis zweimaliges Umkristallisieren aus kochendem Essigäther rein weiß zu erhalten sind.

Von der im Vakuum bis zum konstanten Gewichte belassenen Probe ergaben

0·1760 g 0·1779 g CO<sub>2</sub> und 0·0642 g H<sub>2</sub>O,  
0·1615 g 46·2 cm<sup>3</sup> N bei 17·3° und 729·8 mm.

<sup>1</sup> Bull. Soc. Chim., 31, 675.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_4N_2O_2$
C .....	27·57	27·27
H .....	4·06	4·57
N .....	31·89	31·87

Diese Verbindung erwies sich hinsichtlich ihres Zersetzungspunktes ( $130^\circ$ ), ihrer Löslichkeitseigenschaften, der charakteristischen Doppelverbindung mit  $AgNO_3$ , ihres Silberosalzes, sowie dessen Umsetzung mit Alkyljodiden als vollkommen identisch mit dem vorbeschriebenen  $\alpha$ -Oxim.

Außer diesem einen Amid konnte auch bei modifizierter Einwirkung von  $NH_3$  auf den *i*-Nitrosooessigester, von rötlichen Schmierern abgesehen, kein weiteres Reaktionsprodukt, insbesondere nicht das zweite isomere Oxim erhalten werden. Die Untersuchung dieser Frage war im Hinblick auf die Identifizierung des zweiten Oxims, welches bei der intramolekularen Reduktion von *i*-Nitroacetamidäthern isoliert wurde, von großem Interesse. Da Bouveault und Wahl in ihrem *i*-Nitrosoester ursprünglich ein Gemenge der beiden Isomeren vermuteten, so war es ja nicht ausgeschlossen, daß aus den Estern auch beide Amide erhältlich wären. Nun habe ich aber bei der Untersuchung des  $\beta$ -Oxims gefunden, daß dieses in ammoniakalischer Lösung eine Isomerisierung in das stabilere  $\alpha$ -Oxim erfährt. Wenn somit in einem nach Bouveault-Wahl oder sonstwie dargestellten *i*-Nitrosoester das zweite Isomere auch wirklich enthalten wäre, so würde aus ihm dennoch kaum das  $\beta$ -Oxim des Acetamids erhältlich sein. Zu diesem könnte man daher auf synthetischem Wege — von Spaltungen abgesehen — vielleicht nur durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das Amid der Glyoxylsäure gelangen.

#### Alkylderivate des $\alpha$ -Oximes.

Diese wurden nicht bloß zur Charakterisierung des Oxims, sondern auch hinsichtlich der Erklärung des Alkylierungsvorganges des *i*-Nitroacetamids (vergl. p. 1522 der Abhandlung, Fall I) dargestellt. Sie waren leicht zu gewinnen durch Schütteln des Silberosalzes des Oxims mit etwas mehr

als der berechneten Menge Jodalkyls in absolut-methyl- oder äthylalkoholischer Lösung. Die durch Eindunsten der alkoholischen Lösungen gewonnenen Rohprodukte waren nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 50prozentigem Alkohol, aus heißem Äther oder Benzol vollkommen rein zu erhalten. Sie bilden recht beständige, ohne Zersetzung schmelzende, farblose, gut kristallisierende Verbindungen. Das Methyl-, Äthyl- und Propylderivat kristallisiert aus fast allen Lösungsmitteln in glänzenden Nadeln, das Amylderivat meist in fettig glänzenden Schuppen aus.

In ihrer Löslichkeit und ihrem Schmelzpunkte zeigen sie mit der Vergrößerung der Alkylgruppe korrespondierende Änderungen. Die Löslichkeit in Wasser nimmt vom Methyl- zum Amylderivat stark ab, in Essigäther, Äthylalkohol, Chloroform, Äther und Benzol zu. Aceton und Methylalkohol bilden für alle ein sehr gutes Lösungsmittel. In Ligroin sind die ersten Glieder nicht, das Amylderivat in der Wärme ziemlich merklich löslich. Die Schmelzpunkte nehmen vom Methyl- zum Amylprodukte ab.

Die folgenden Analysen sind mit den zweimal umkristallisierten, im Vakuum bis zum konstanten Gewichte belassenen Präparaten, deren Schmelzpunkt unten beigelegt ist, ausgeführt. Wie aus den Zahlen ersichtlich, entsprechen die gefundenen Werte durchaus den für Monoalkylderivate des Acetamidoxims berechneten.

Methyläther. Schmelzpunkt 137·5 bis 138·5°.

Es ergaben

0·1914 g 0·2524 g CO<sub>2</sub>, 0·1012 g H<sub>2</sub>O,  
0·1920 g 47·8 cm<sup>3</sup> N bei 17·7° und 721·4 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )
C .....	35·96	35·25
H .....	5·88	5·93
N .....	27·36	27·49

Äthyläther. Schmelzpunkt 125 bis 125·5°.

Es ergaben

0·1474 g 0·2247 g CO<sub>2</sub>, 0·0864 g H<sub>2</sub>O,  
0·1938 g 42·7 cm<sup>3</sup> N bei 18·2° und 721·4 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )
C .....	41·51	41·33
H .....	6·51	6·95
N .....	24·13	24·18

Propyläther. Schmelzpunkt 99·5°.

Es ergaben

0·1805 g 0·3022 g CO<sub>2</sub>, 0·1199 g H<sub>2</sub>O,  
0·1971 g 38·9 cm<sup>3</sup> N bei 19·4° und 721·6 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )
C .....	45·67	46·10
H .....	7·38	7·75
N .....	21·53	21·58

Amyläther. Schmelzpunkt 96°.

Es ergaben

0·1681 g 0·3287 g CO<sub>2</sub>, 0·1262 g H<sub>2</sub>O,  
0·2241 g 47·6 cm<sup>3</sup> N bei 19·4° und 725·0 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> )
C .....	53·33	53·11
H .....	8·35	8·92
N .....	18·39	17·75

**Spaltung durch verdünnte Säuren und Alkalien.** Wie ich anlässlich früherer Untersuchungen<sup>1</sup> gefunden habe, zeigen gewisse  $\alpha$ -Oximidosäureamide die Eigentümlichkeit, daß durch den Antritt von Alkyl an die Oximdogruppen die Verseifungs-

<sup>1</sup> Vergl. Monatshefte für Chemie, Bd. 25, p. 61.

geschwindigkeit des Amidstickstoffes ganz bedeutend erhöht wird. Ich habe zur Orientierung über das darauf bezügliche Verhalten des Oximidoessigsäureamids die Verseifung der vorbeschriebenen Alkyläther in der Weise geprüft, daß ich 1 Mol, in 66 l  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, unter Zusatz von 80 Mol KOH der Destillation im Dampfstrom unterworfen und die abgespaltene  $\text{NH}_3$ -Menge im Destillat periodisch titriert habe. Zum Vergleiche sind in Tabelle *a* auch die Werte des nicht alkylierten  $\alpha$ -Oximes aufgenommen. Es wurde auch die Menge Ammoniak ermittelt, die bei der Einwirkung stark verdünnter Säure auf die gleichen Verbindungen innerhalb einer gewissen Zeit abgespalten wird und zu dem Zwecke je 1 Mol, gelöst in 50 l Wasser, unter Zusatz von  $\frac{5}{2}$  Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch 15 Minuten im Dampfstrom erhitzt und das während dieser Zeit abgespaltene  $\text{NH}_3$  bestimmt. Tabelle *b* enthält die bezüglichen Werte, in beiden Tabellen sind die Zahlen bezogen auf 1 Atom N = 100.

Tabelle *a*.

Destillationsdauer in Min.	Methyl	Äthyl	Propyl	Amyl	Freies Oxim
3	3·1	4·8	4·6	4·0	13·8
6	4·3	5·7	7·1	5·8	28·0
9	5·8	7·0	8·4	7·8	40·4
15	8·1	9·0	10·9	10·4	67·6
23	11·4	11·8	13·9	13·6	70·4
33	14·9	15·3	17·5	17·7	78·1
53	23·0	22·5	24·8	25·2	83·9
78	32·2	32·2	—	34·0	88·2
125	—	—	—	49·1	95·7
200	—	—	—	70·5	107·0
300	—	—	—	93·0	—
400	—	—	—	113·3	—

Tabelle *b*.

Derivat	Abgesp. N
Methyl . . . . .	16·6
Äthyl . . . . .	19·3
Propyl . . . . .	19·2
Amyl . . . . .	17·0
Freies Oxim . . .	26·2

Hieraus ist die eigentümliche Tatsache ersichtlich, daß sich die Alkyläther sowohl bei saurer wie namentlich bei alkalischer Verseifung des Amidstickstoffes viel widerstandsfähiger zeigen als das freie Oxim. Diese große Resistenz ist jedoch möglicherweise gar nicht den Äthern, sondern Umlagerungs- oder Spaltungsderivaten eigentümlich, die unter dem Einflusse des Alkalis aus ihnen gebildet werden. Nur so dürften sich die fast völlig übereinstimmenden Verseifungswerte erklären, die sämtliche Äther bei der alkalischen Spaltung liefern, während sonst stets ein sekundärer Einfluß der Alkylgröße auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Amidstickstoffes deutlich zu konstatieren war.

Die Annahme einer bloß sterischen Umlagerung, welche unter der Einwirkung des Verseifungsmittels, beziehungsweise durch die Alkylierung selbst verursacht würde, scheint zur Erklärung der beobachteten Tatsachen nicht hinzureichen. Durch eingehende präparative Verfolgung der alkalischen und sauren Spaltung vorbeschriebener Äther werde ich versuchen, diese Frage aufzuklären. Es soll außerdem der Verlauf der Alkylierung bei Anwendung anderer Alkylierungsmethoden studiert werden, um hiedurch vielleicht zu isomeren Äthern zu gelangen; ebenso ist die Untersuchung der homologen Oxime und der in den Amidgruppen alkylierten Verbindungen beabsichtigt.

### $\beta$ -Oxim.

Das  $\beta$ -Oxim ist in allen Lösungsmitteln erheblich schwieriger löslich als die  $\alpha$ -Verbindung. Am besten ist es in Wasser und Methylalkohol, weniger leicht in Äthylalkohol, in den andern Lösungsmitteln ist es sehr schwer oder unlöslich. Aus den verschiedenen Lösungsmitteln kristallisiert es vornehmlich in dichten halbkugelförmigen Drusen aus. Beim Erhitzen schmilzt es bei 119 bis 120° unter starker Bräunung und Zersetzung. Der Zersetzungspunkt ist jedoch merklich von der Art des Erhitzens abhängig. Von der im Vakuum bis zum konstanten Gewichte belassenen Substanz ergaben:

0·1545 g 0·1570 g CO<sub>2</sub>, 0·0578 g H<sub>2</sub>O,  
0·1608 g 46·3 cm<sup>3</sup> N bei 17·5° und 726·8 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_4N_2O_2$
C .....	27·70	27·27
H .....	4·16	4·57
N .....	32·22	31·87

Außer durch seine Löslichkeitseigenschaften unterscheidet sich das  $\beta$ -Oxim von der  $\alpha$ -Verbindung in sehr charakteristischer Weise dadurch, daß es auch in möglichst konzentrierten wässrigen Lösungen mit Silbernitrat keine schwerer lösliche Doppelverbindung liefert. Es hat im Gegenteile den Anschein, als ob seine eigene Löslichkeit in Wasser durch die Gegenwart von Silbernitrat erhöht würde. Auch in ihren Silber-salzen unterscheiden sie sich wesentlich: Das  $\alpha$ -Oxim bildet ein nach kurzer Zeit kristallinisch werdendes weißes Salz, das  $\beta$ -Oxim dagegen ein amorphes, ausgesprochen gelbes.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in absolutem Alkohol ausgeführt, führte zu dem einfachen Molekulargewichte. Die Siedetemperatur der Lösungen blieb auch während eines langen Zeitraumes völlig konstant. Es ergaben

$g$ in 100 $g$ Alkohol	Siedepunkts- erhöhung	Berechnetes Molekular- gewicht
3·012	0·377	92·0
5·652	0·712	91·3
	theor. ...	88·1

Der Nachweis von Amidstickstoff wurde durch die Verseifung mit verdünnter Kalilauge und durch die Bildung von Ammonchlorid bei der Spaltung mit konzentrierter Salzsäure geliefert. Die kalische Spaltung wurde in derselben Weise wie beim  $\alpha$ -Oxim in ihrer Abhängigkeit von der Zeit untersucht und dabei die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werte gefunden, denen vergleichshalber auch die der  $\alpha$ -Verbindung beigefügt sind. Die Zahlen beziehen sich auf 1 Atom N = 100.

Destillationsdauer in Minuten	$\alpha$ -Oxim	$\beta$ -Oxim	Destillationsdauer in Minuten	$\alpha$ -Oxim	$\beta$ -Oxim
3	13·8	17·7	56	84·4	69·5
6	28·0	34·3	100	91·8	79·5
9	40·4	43·8	150	95·2	90·0
15	57·6	52·8	236	112·6	106·8
23	70·4	58·3	305	—	118·1
33	78·1	62·6			

**Oximstruktur.** Für den Nachweis der Struktur des  $\beta$ -Isomeren war allerdings aus den p. 1506 angeführten Gründen der synthetische Weg nahezu ausgeschlossen. Es konnte jedoch durch die Aufspaltung mit konzentrierter Salzsäure, die in der ganz gleichen Weise und mit dem gleichen Ergebnisse wie für das  $\alpha$ -Oxim durchgeführt wurde, der Oximcharakter wahrscheinlich gemacht werden, wie ja auch die leichte Umlagerung in die stabile  $\alpha$ -Form, welche auf zweifache Weise möglich war, so wie das ganz gleiche Verhalten beider Isomeren bei der Oxydation eine gewisse Gewähr für unsere Annahme bildet. Die Möglichkeit einer rein strukturellen Isomerie ist jedoch insbesondere in Hinblick auf das abweichende Verhalten des  $\beta$ -Oxims bei der Salzbildung nicht ganz abzuweisen und es muß daher die endgültige Erledigung dieser Frage noch weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Eine besondere Eigentümlichkeit zeigt das  $\beta$ -Oxim hinsichtlich der

**Salzbildung.** Alkali und Silbersalz des  $\alpha$ -Oxims sind farblos. Setzt man aber zu einer wässrigen Lösung der  $\beta$ -Verbindung auch nur geringe Mengen Alkali zu, so tritt sofort Gelbfärbung auf und bei Zugabe von Silbernitrat fällt eine gelbe explosive Silberverbindung aus. Aber nicht bloß in der Farbe der Salze, sondern auch in der Basizität unterscheiden sich die beiden Isomeren. Die bezügliche Bestimmung wurde an der Silberverbindung vorgenommen. Es zeigte sich, daß, wie immer man auch die Fällung vornimmt, stets ein und das-

selbe Silbersalz gebildet wird, in dem auf 1 Atom N 1 Atom Ag, somit die doppelte Menge kommt wie beim  $\alpha$ -Oxim. Es wurden folgende Fällungen durchgeführt:

Fällung I:  $\beta$ -Oxim versetzt mit 0.85 Mol KOH, gefällt mit 1 Mol  $\text{AgNO}_3$ .

- > II:  $\beta$ -Oxim versetzt mit 1 Mol  $\text{AgNO}_3$  und in zwei Fraktionen mit je  $\frac{1}{2}$  Mol KOH gefällt (IIa und IIb).
- > III:  $\beta$ -Oxim versetzt mit fast 2 Mol KOH und gefällt mit 2 Mol  $\text{AgNO}_3$ .

Von den im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewichtskonstanten Fällungen ergaben:

0.1377 g Fällung I    0.1270 g AgCl,  
 0.1509 g    >    IIa    0.1401 g    >  
 0.1402 g    >    IIb    0.1302 g    >  
 0.1477 g    >    III    0.1373 g    >

In 100 Teilen:

	Gefunden			
	F. I	F. IIa	F. IIb	F. III
Ag .....	69.43	69.85	69.92	69.94

Aus diesem recht konstanten Silbergehalt ergibt sich ebenso wie aus den Daten der Elementaranalyse, daß sich die Silberverbindung nicht durch bloßen Ersatz zweier Atome H aus dem Oxim ableiten könne, sondern sehr wahrscheinlich durch Zusammenschluß zweier Oximmoleküle unter Aufnahme von Wasser gebildet wird. Von der im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewichtskonstanten Substanz ergaben nämlich

0.3137 g 0.0962 g  $\text{CO}_2$  und 0.0230 g  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
 0.3123 g 26.1  $\text{cm}^3$  N bei 19.6° und 730.3 mm.

In 100 Teilen:

		Berechnet für			
	Gefunden	I	II	III	
		$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{Ag}$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{Ag}_2$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_4\text{Ag}_4$	I + II
C .....	8.36	12.31	7.95	7.72	8.37
H .....	0.82	1.26	0.67	0.97	0.72
N .....	9.22	14.40	9.30	9.03	9.79
Ag ....	69.94	55.35	71.49	69.42	(69.94)

Von vornherein wäre es nicht ausgeschlossen, daß dem zur Fällung benützten  $\beta$ -Oxim etwas von dem  $\alpha$ -Oxim beigemischt sei. Würde nun das erstere ein zwei-, das letztere ein einbasisches Salz liefern, so müßte bei vollständiger Fällung der kalischen Lösung des Oximgemisches mit Silbernitrat ein Gemenge beider Salze mittleren Silbergehaltes ausfallen. Berechnet man nun auf Grund des gefundenen Silbergehaltes den Gehalt an ein- und zweibasischer Silberverbindung und aus diesem die Werte für C, N und H, so kommt man zu den unter (I + II) angeführten Prozentzahlen. Wie ersichtlich, hätte in einem solchen Falle der Stickstoffgehalt um fast  $\frac{6}{10}\%$  höher gefunden werden müssen, was natürlich weit außerhalb der Analysenfehler liegt. Außerdem wäre es wohl sehr unwahrscheinlich, daß bei den angewandten verschiedenen, zum Teil fraktionierten Fällungsarten immer das gleiche Gemenge ausfiele.

Die oben supponierte Addition von Wasser an zwei Oximoleküle wäre nur möglich, wenn bei der Salzbildung entweder dreiwertiger Stickstoff in fünfwertigen oder die doppelte C—N-Bindung im Oximmolekül in die einfache überginge. Gerade diese letztere Bedingung stünde in sehr guter Übereinstimmung zur beobachteten Tatsache, daß, wenn aus dem beschriebenen gelben Ag-Salze des  $\beta$ -Oxims durch die berechnete Menge verdünnter HCl das Oxim freigemacht wird, das  $\alpha$ -Oxim entsteht. Ob hierbei auch wieder etwas von dem  $\beta$ -Körper zurückgebildet wird oder ob nur das  $\alpha$ -Derivat entsteht, konnte noch nicht sichergestellt werden, ist aber für den vorliegenden Fall nicht von wesentlicher Bedeutung.

Es ist vorläufig noch nicht möglich, etwas Näheres über die Konstitution dieser eigentümlichen Silbersalze auszusagen. Die Alkylierung derselben und Aufspaltung der vermutlich zu erhaltenden Dialkyloxime dürften hiefür wertvolle Anhaltspunkte geben, da ja dadurch voraussichtlich der Ort bestimmbar wäre, wo das zweite Metallatom, beziehungsweise Alkyl antritt.

### Oxydation der beiden Oxime.

Die Überführung der Oximidogruppe durch einen eindeutigen Oxydationsvorgang in die Nitro-, beziehungsweise

Isonitrogruppe wäre als synthetischer Konstitutionsnachweis des Nitroacetamids nicht ohne Wert gewesen. Beim *i*-Nitrosomalonalonamid war die glatte Überführung in Nitromalonamid durch Einwirkung von Permanganat in saurer Lösung tatsächlich möglich gewesen.<sup>1</sup> Das gleiche Mittel versagte leider bei den beiden Oximen des Acetamids, indem bei diesen keine Anlagerung von O, sondern bloß die Entziehung von 1 Atom Wasserstoff eintritt unter Bildung komplexer Derivate, die, soweit sich beurteilen ließ, aus beiden Oximen identisch erhalten werden, worin eine Bestätigung der Oximnatur des  $\beta$ -Derivates liegt. Es soll später noch ermittelt werden, ob durch andere Oxydationsmethoden vielleicht die Überführung in das Nitroderivat möglich wäre.

Zur Darstellung des Oxydationsproduktes löst man die Oxime in möglichst wenig Wasser, fügt zirka  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Mol Schwefelsäure zu und läßt unter Kühlung ganz allmählich Permanganatlösung eintropfen, bis die Rotfärbung einige Zeit anhält. Die zur Oxydation nötige theoretische Menge Permanganat ist stets unzureichend; auch bei langsamer Oxydation unter Eiskühlung wird ein geringer Anteil weiter oxydiert. Die Ausbeute ist jedoch unschwer auf 70 bis 80% der theoretischen Menge zu bringen. Nitroacetamid war in der Reaktionsflüssigkeit nie nachweisbar. Irgend ein Unterschied in der Raschheit der Oxydierbarkeit der beiden Oxime ließ sich nicht erkennen.

Das Oxydationsprodukt bildet ein rein weißes, äußerst feines, mikrokristallinisches Pulver, welches weder in Wasser noch in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, auch nicht in Eisessig, Nitrobenzol und Phenol löslich war. Aus diesem Grunde war auch sein Molekulargewicht unbestimmbar. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich je nach der Raschheit des Erhitzens zwischen 118 und 122° sehr lebhaft. Die lufttrockene Substanz verlor im Vakuum nichts an Gewicht. Trocknen bei höherer Temperatur war nicht angängig, da schon bei  $\frac{1}{4}$ stündigem Erwärmen bei 90° lebhaftere Verpuffung eintritt.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 25, 114.

Von den vakuummgewichtskonstanten Substanzen *a*) aus  $\alpha$ -Oxim, *b*) aus  $\beta$ -Oxim ergaben

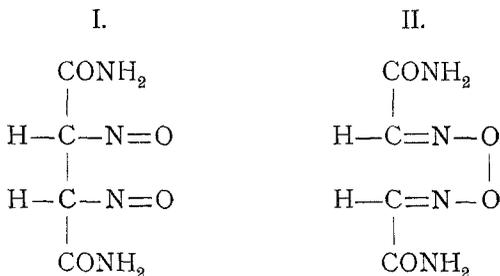
- a*) 0·1856 g 0·1899 g CO<sub>2</sub> und 0·0575 g H<sub>2</sub>O,  
 0·1521 g 43·8 cm<sup>3</sup> N bei 17·1° und 728·5 mm,  
*b*) 0·1736 g 0·1743 g CO<sub>2</sub> und 0·0536 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
	<i>a</i> )	<i>b</i> )	
C . . . . .	27·76	27·48	27·56
H . . . . .	3·44	3·43	3·47
N . . . . .	32·07	—	32·24

Gegenüber Wasser und Säuren ist das Oxydationsprodukt ziemlich resistent, wird dagegen sehr leicht von Alkalien unter Auflösung angegriffen. Aus der alkalischen Lösung fällt der Körper beim Ansäuern nicht wieder aus.

Mit Phenol und Schwefelsäure gibt er im Gegensatz zu den beiden Oximen deutlich die Nitrosoreaktion. Betreff seiner Struktur kann, da aus den beiden Oximen dasselbe Nitrosoderivat erhalten worden ist, vermutet werden, daß durch die Oxydation die doppelte N—C-Bindung gelöst und zwei Reste aneinander gelagert werden, etwa nach Formel I. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß beide isomere Oxime deshalb zu identischen Oxydationsprodukten führen, weil das eine derselben bei der Oxydation eine sterische Umlagerung erführe. Dieser Annahme, welche die Beibehaltung der doppelten C-N-Bindung erlaubt, würde Formel II entsprechen:



Ich stelle diese Formelbilder vorbehaltlich weiterer Untersuchungen auf und hoffe, durch Verfolgung der kalischen Aufspaltung des Oxydationsproduktes und vielleicht auch auf synthetischem Wege die Struktur ermitteln zu können.

### Spaltung der Alkylderivate durch Alkalien.

Obwohl es nach dem bisherigen Verhalten der Alkylverbindung des Nitroacetamids wenig wahrscheinlich ist, daß die Alkalien auf dieselbe eine rein verseifende Wirkung äußern, so wurde dennoch die Abspaltungsgeschwindigkeit, mit der Ammoniak abgespalten wird, nach der wiederholt angewandten Methode<sup>1</sup> ermittelt, da daraus immerhin Rückschlüsse auf die mit der Einwirkung von Alkalien eventuell verbundenen Spaltungen oder Umlagerungen zu ziehen sind.

Es wurde zu diesem Behufe von dem betreffenden Alkylderivat je 1 Mol mit 80 Mol KHO in 66 l Wasser der Dampfstromdestillation unterworfen und das abgespaltene Ammoniak periodisch titriert. Von den folgenden Tabellen enthält die erste die Menge des gesamten bis zur jeweiligen Destillationsdauer abgespaltenen Stickstoffes, die zweite die den einzelnen Perioden entsprechende Abspaltungsgeschwindigkeit. Die Zahlen beziehen sich auf 1 Atom N = 100. Das Methylderivat wurde in dieser Richtung zwar schon einmal untersucht,<sup>2</sup> es wurde aber an demselben auch noch eine neuerliche Bestimmung unter gleichen Bedingungen ausgeführt und dazu ein besonders gereinigtes Präparat benützt.

Zum Vergleiche sind auch noch die für freies Nitroacetamid und die beiden Oxime gefundenen Werte aufgenommen.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie 25, 61 der Abhandlung.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie 25, 732.

Tabelle I.

Destilla- tions- dauer in Minuten	Methyl	Äthyl	Propyl	<i>i</i> -Amyl	Freier Nitro- körper	$\alpha$ -Oxim	$\beta$ -Oxim
3	6·3	3·8	6·4	12·7	2·2	13·8	17·7
6	10·9	6·6	11·4	22·7	4·7	28·0	34·3
9	13·5	8·5	14·4	28·0	7·3	40·4	43·8
15	16·9	11·2	18·1	34·0	12·5	57·6	52·8
23	20·4	14·4	21·1	38·0	24·9	70·4	58·3
33	23·9	17·9	23·9	42·1	28·6	78·1	62·6
50	29·1	23·4	28·7	46·6	40·1	82·9	67·7
100	42·7	36·7	41·7	58·8	67·0	91·8	79·4
150	54·0	46·8	54·1	70·3	86·2	95·2	89·8
200	65·0	—	—	—	98·2	107·1	99·8

Tabelle II.

Destillations- dauer in Minuten	Methyl	Äthyl	Propyl	<i>i</i> -Amyl
3	2·12	1·27	2·12	4·24
6	1·52	0·92	1·66	4·34
9	0·87	0·64	1·03	1·75
15	0·56	0·45	0·61	1·00
23	0·43	0·40	0·36	0·49
33	0·35	0·34	0·28	0·41
50	0·31	0·32	0·28	0·26
100	0·27	0·26	0·26	0·25
150	0·22	0·20	0·25	0·23
200	0·22	—	—	—

Vergleicht man diese Werte mit den bei Nitroacetamid und den beiden Oximen erhaltenen, so erkennt man, daß die Einwirkung des Alkalis sich nicht bloß in der verseifenden Wirkung auf die  $\text{CONH}_2$ -Gruppe und einer hydrolytischen Abspaltung des Alkyls, sondern auch in einer umlagernden Wirkung abspielen müsse; die in indifferenten Lösungsmitteln beobachtete glatte Autoreduktion dürfte nur in unter-

geordnetem Maß, und zwar nur zu Beginn der Spaltung stattfinden. Nach kurzer Einwirkungsdauer scheint der umlagernde Einfluß des Alkalis bei weitem zu überwiegen. Bloß beim Amylderivat ist — nach den relativ großen Anfangswerten zu urteilen — die Autoreduktion zuerst etwas erheblicher, was auch mit dem deutlichen Auftreten von Aldehyd in den ersten Destillaten im Einklange steht.

Da man für die schwierige Abspaltbarkeit des Amidstickstoffes wohl kaum einen schützenden Einfluß der in den *i*-Nitroäthern so überaus labilen Alkylgruppen geltend machen kann, so ist sie nur durch eine Umlagerung zu erklären, die möglicherweise mit einer Ringschließung zusammenhängt.

### Bromierung der Alkylderivate des Nitroacetamids.

Bringt man solche in wässrige Suspension unter Kühlung mit Bromwasser zusammen, so tritt anfänglich rasch, später langsam Absorption des Brom ein, so lange, bis auf 1 Mol Äther fast genau 2 Atome Br verbraucht wurden. Trägt man Br in Substanz ein, so findet eine sehr heftige Einwirkung unter Erwärmung und Zersetzung statt. Die Bromierung wurde vorläufig nur am Äthylderivat versucht und dessen Bromderivat isoliert.

Es scheidet sich bei obiger Arbeitsweise aus der gekühlten wässrigen Lösung als feines weißes Pulver in einer Ausbeute von 65 bis 70% des Ausgangsmateriales aus. Der Rest ist gelöst enthalten und kann durch Chloroform der Lösung entzogen werden. Die Substanz ist leicht in Chloroform, Aceton, weniger in Methyl- und Äthylalkohol, schwierig in Wasser, noch schwieriger in Äther und Benzol löslich. Sie ist ziemlich labil und zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur bei längerem Aufbewahren. Das analoge Methylderivat dagegen ist beständiger. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz bei 87 bis 88° unter heftiger Zersetzung. Die im Vakuum gewichtskonstante Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, die gut einem Monobromderivat des *i*-Nitroalkylderivates entsprechen.

0·2007 g, mit Bleichromat verbrannt, 0·1687 g CO<sub>2</sub>, 0·0579 g H<sub>2</sub>O,

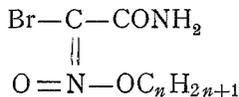
0·1733 g 20·7 cm<sup>3</sup> N bei 18·7° und 724·5 mm,

0·2015 g 0·1775 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_2BrO_3N_2(C_2H_5)$
C . . . . .	22·93	22·74
H . . . . .	3·21	3·35
N . . . . .	13·13	13·30
Br . . . . .	37·50	37·88

Diesen bromierten Äthern würde bei Zugrundelegung der gleich zu erörternden Strukturformel für Nitroäther vermutlich die Formel

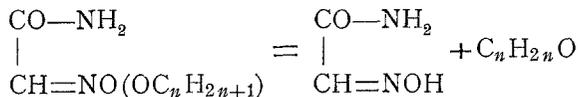


zukommen.

Abgesehen von ihren Zersetzungsprodukten sind sie auch hinsichtlich der Frage von besonderem Interesse, ob die Alkylierung des Monobromnitroacetamidsilbers durch Bromalkyle zu gleichen oder isomeren Bromäthern führen wird.

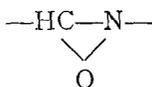
### Struktur der Alkylderivate und Verlauf der Alkylierung.

Für die Konstitutionsbestimmung der aus dem Nitroacetamid in der besprochenen Weise erhaltenen Alkylderivate sowie auch einigermaßen für die Aufklärung des Alkylierungsvorganges selbst ist der nachgewiesene Zerfall der Alkylderivate in Aldehyd und Oxim von wesentlicher Bedeutung. Die wahrscheinlichste Erklärung dieses Vorganges besteht in der Annahme einer intramolekularen Oxydation der in dem Isonitroäther enthaltenen Alkylen nach der Gleichung

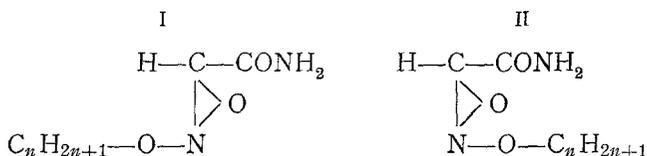


Vollständig ausgeschlossen ist es, daß in den Alkyldervaten echte Nitrokörper der Formel  $\text{CONH}_2 \cdot \text{CHNO}_2 \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  vorliegen. Sowohl das Verhalten bei der Oxydation als auch der Mangel saurer Eigenschaften widersprechen dieser An-

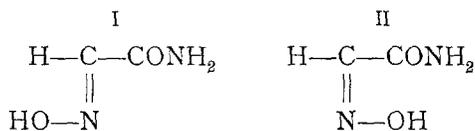
nahme.<sup>1</sup> Dagegen können über die nähere Struktur dieser *i*-Nitroäther hinsichtlich der Art der Bindung des zweiten Sauerstoffatoms der Isonitrogruppe derzeit nur Vermutungen angestellt werden. Da die beschriebenen Alkylderivate allem Anscheine nach einheitliche Verbindungen sind, die erst durch die Abspaltung der Alkyle zu zwei geometrisch isomeren Derivaten führen, so dürften solche Bindungsarten ausgeschlossen sein, die schon für die Alkylderivate eine ähnliche geometrische Isomerie erwarten lassen. Es wären z. B. bei Annahme eines Ringes



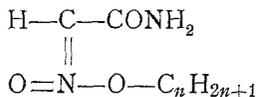
an dem die Gruppe  $\text{CONH}_2$  und die Alkyloxygruppe hängen würden, zwei Alkylderivate möglich:



von welchen aber jedes bei intramolekularer Oxydation nur zu je einem, vermutlich seiner eigenen Form entsprechenden Oxim führen dürfte.



Ob auch bei Annahme der folgenden Struktur der Alkylderivate:



<sup>1</sup> Es ist deshalb nach dem gegenwärtigen Stande der Untersuchung schon so gut wie ausgeschlossen, daß bei der Reduktion der Alkylderivate die Amide der entsprechenden  $\alpha$ -Aminofettsäuren entstehen würden. Wohl aber soll die Reduktion im Hinblick darauf näher untersucht werden, ob hiebei gleichzeitig N und O substituierte Hydroxylaminderivate erhältlich wären.

geometrische oder Stereo-Isomerien möglich sind und ob jeder dieser isomeren Äther bei intramolekularer Oxydation bloß eines oder beide Oxime liefern könnte, ist bei den mangelhaften Kenntnissen, die wir über die Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffes gegenwärtig besitzen, nicht zu entscheiden. Immerhin erscheint die letztere Strukturformel als die wahrscheinliche gegenüber der oben aufgestellten.

Wie bei der Beschreibung der Alkylierung des Nitroacetamids erwähnt wurde, ist es unter keinen Bedingungen gelungen, mehr als zirka ein Drittel desselben in die besprochenen Alkylderivate überzuführen. Aber nicht bloß dieser Umstand ist bemerkenswert; auch die Tatsache, daß ein nicht unerheblicher Teil freien Nitroacetamids zurückgebildet wird, deutet darauf hin, daß der Alkylierungsprozeß<sup>1</sup> ein ziemlich verwickelter Vorgang ist. Die Rückbildung freien Nitroacetamids kann auf viererlei Ursachen zurückgeführt werden.

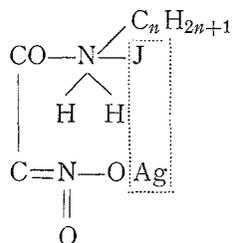
1. Es ist denkbar, daß der entstehende *i*-Nitroäther partiell unter Bildung von Oximen gespalten würde, die sich mit unzersetztem Silbersalz des Nitroacetamids zu freiem Nitroacetamid und zu Silberverbindungen der Oxime umsetzen könnten. Da erwiesenermaßen nach vollständigem Ablauf des Alkylierungsprozesses sämtliches Silber als Jodsilber vorliegt, so müßten sich die intermediär gebildeten Silbersalze der Oxime sofort mit Alkyljodid weiter umgesetzt haben. Die Alkylierung der Oximsilberverbindungen wurde zu diesem Zwecke studiert (vergl. p. 1506 dieser Abhandlung), und zwar vorläufig an dem einen der Oxime, was für die Beurteilung dieser Spezialfrage genügt, da ja nachgewiesenermaßen bei der intramolekularen Oxydation zur Hälfte dieses Oxim gebildet wird. Die betreffenden Alkylderivate erwiesen sich als recht beständige, wohldefinierte Verbindungen, von welchen jedoch im Reaktionsprodukt der Alkylierung des Nitroacetamid-silbers ebensowenig etwas nachzuweisen war wie von den freien Oximen. Es darf deshalb diese Annahme

---

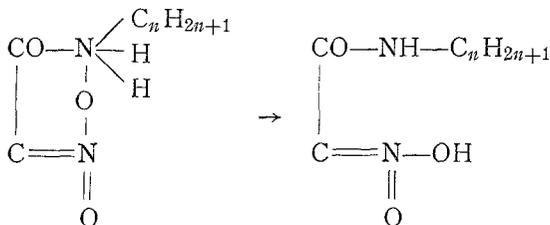
<sup>1</sup> Wie schon seinerzeit mitgeteilt wurde, habe ich beim Nitromalonamid und dessen alkylierten Amidon ganz ähnliche Beobachtungen gemacht. Ich werde über diese sowie über Alkylierungsversuche anderer Nitroderivate besonders berichten.

wohl als unzureichend fallen gelassen werden. Sie ist übrigens auch schon aus dem Grunde wenig wahrscheinlich, weil auch unter Bedingungen, unter welchen die Alkylderivate nur höchstens spurenweise zerfallen konnten (Schütteln bei sehr niedriger Temperatur) reichlich Bildung von freiem Nitroacetamid beobachtet wurde.

2. Konnte angenommen werden, daß sich das Jodalkyl partiell an den Amidstickstoff anlagere unter Bildung einer Verbindung der Form



Diese Verbindung würde zunächst Jodsilber abspalten, um dann durch Wanderung eines Wasserstoffatoms vom Amidstickstoff zum Sauerstoff der *i*-Nitrogruppe überzugehen in ein alkyliertes Amid der Nitroessigsäure:

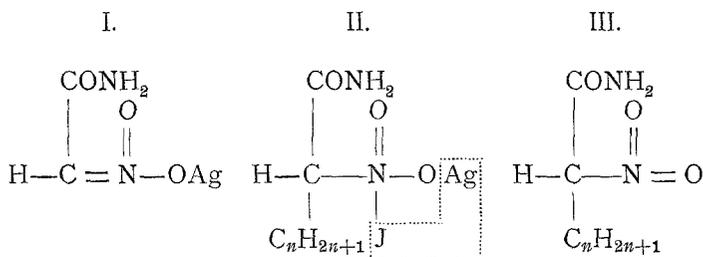


Diese freie *i*-Nitroverbindung könnte dann mit noch nicht umgesetztem Nitroacetamidsilber freies Nitroacetamid geben und nach vorübergehender Bildung seines eigenen Silber-salzes zu einem *i*-Nitroäther alkyliert werden. Da sich diese Alkylderivate<sup>1</sup> im Reaktionsprodukt der Alkylierung ebenso-

<sup>1</sup> Ich hatte diese Verbindungen erhalten anlässlich einer schon vor längerer Zeit durchgeführten Untersuchung über das Dimethylnitromalonamid, welches bei geeigneter Spaltung analog dem Nitromalonamid zerfällt in Cyansäure und das Methyramid der Nitroessigsäure. Ich werde über diese Versuche nächstens berichten.

wenig vorfinden wie das freie Nitroacetmethylamid, so scheint wohl auch dieser Erklärungsversuch hinfällig.

3. Es könnte der Fall vorliegen, daß die Alkylierung teilweise in der Richtung verläuft, daß das Alkyl an Kohlenstoff tritt unter Bildung von Homologen des Nitroacetamids; diese würden sich mit noch unzerlegtem Silbersalze unter Freimachung des Nitroacetamids zum Teile umsetzen und im weiteren Verlaufe selbst alkyliert werden. Die vorausgesetzte Anlagerung von Alkyl an Kohlenstoff wäre entweder als bloße Umlagerungsreaktion oder derartig zu denken, daß die doppelte Kohlenstoff-Stickstoffbindung (I) durch Addition von Jodalkyl gelöst (II) und hierauf Jodsilber unter Bildung des homologen Nitrokörpers (III) abgespalten würde:



Die Homologen des freien und alkylierten Nitroacetamids sind nun aber höchstwahrscheinlich eher noch beständiger als dieses<sup>1</sup> und wären deshalb unschwer zu isolieren gewesen. Die experimentellen Beobachtungen weisen somit darauf hin, daß die angedeutete Nebenreaktion, wenn überhaupt, so nur in sehr untergeordnetem Maße stattfindet.

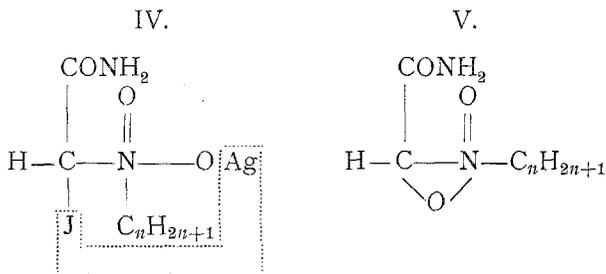
4. Es bleibt daher nur die Möglichkeit offen, daß das Nitroacetamid Silber selbst bei der Alkylierung zwei isomere Alkylderivate liefert, von denen das eine relativ stabil, das zweite labil ist. Die Labilität desselben könnte aber nicht etwa derart sein, daß durch reine Ester-Verseifung aus ihm Nitroacetamid zurückgebildet wird, da ja sonst der ganze Rest des

<sup>1</sup> Eine Bestätigung hiervon wird die beabsichtigte Untersuchung der höheren  $\alpha$ -Nitrofettsäuren ergeben.

nicht als Alkylderivat isolierten Ausgangsmaterials als solches hätte zurückgewonnen werden müssen; vielmehr ist anzunehmen, daß es sich unter Bildung saurer Spaltungsderivate zersetzt, die aus noch unzerlegtem Silbersalz des Nitroacetamids dieses frei machen.

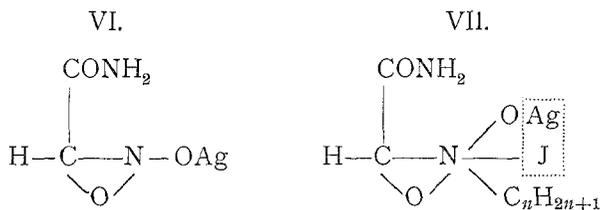
Die Konstitution dieses hypothetischen Isomeren wäre in der Weise abzuleiten, daß entweder

a) sich zunächst unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Stickstoffbindung (I) Jodalkyl anlagert (IV), sodann Jodsilber abgespalten wird unter Bildung einer Sauerstoffbrücke zwischen Kohlenstoff und Stickstoff. Die Struktur dieser Verbindung (V) würde einem *N*-alkylierten Nitrokörper entsprechen.



Bei Zugrundelegung eines dreiwertigen Stickstoffes im Nitroacetamid (VI) wäre anzunehmen, daß

b) der Stickstoff durch Anlagerung von Jodalkyl in den fünfwertigen Zustand übergeht, wobei zunächst das intermediäre Produkt (VII), sodann unter Jodsilber-Abspaltung das nämliche Alkylderivat (V) gebildet würde; dasselbe stünde rücksichtlich seiner Labilität in Analogie zu den *N*-Oximäthern



Für die vorübergehende Bildung einer der supponierten Silberverbindungen (IV, VII) spräche der Umstand, daß die

Lichtempfindlichkeit der Reaktionsmasse während der Alkylierung ganz bedeutend zunimmt.

Andrerseits darf aber die Schwierigkeit, die mit der Annahme einer Anlagerung von Jodalkyl an einen silberhaltigen Komplex verbunden ist, nicht übersehen werden.

Zur Aufklärung der einschlägigen Fragen ist beabsichtigt, die Untersuchung auch auf die Ester von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrofettsäuren sowie deren nicht-, beziehungsweise mono- und dialkylierten Amide auszudehnen.

Aber nicht bloß nach dieser einen Richtung ist das vorliegende Alkylierungsproblem von Interesse, sondern auch hinsichtlich des verschiedenen Verhaltens des Methylderivates bei der Autoreduktion gegenüber seinen Homologen. Man wäre vielleicht versucht, diese Erscheinung räumlichen Ursachen zuzuschreiben. Da jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach das labile Sauerstoffatom der Nitrogruppe die Alkylkette nicht an ihrem freien Ende, sondern dort angreift, wo bereits ein Sauerstoffatom die Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff im Isonitroäther vermittelt, so kann die Länge der Seitenkette mit dieser Erscheinung wohl nicht direkt in Zusammenhang gebracht werden. Viel mehr Wahrscheinlichkeit hat die Annahme eines Ringschlusses beim Methylderivat für sich (vergl. p. 1529 der Abhandlung). Ich beabsichtige, diesen Gegenstand eingehender zu untersuchen. Es wird sich dann auch die eigentümliche Tatsache erklären, wieso das Methylderivat bei der Analyse stets um fast 0·9% zu viel Kohlenstoff aufwies. Auch sollen noch andere Alkylierungsmethoden verfolgt werden.

---

Anhangsweise sei noch kurz über die Reindarstellung des **Monobromnitroacetamids** und über ein eigentümliches Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Nitroacetamid berichtet.

Was die erstere Frage anbelangt, so hatte ich anlässlich meiner letzten darauf bezüglichen Publikation<sup>1</sup> in Aussicht gestellt, Analysendaten eines völlig reinen Produktes nachzuholen, was hiedurch erledigt werden möge.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie 25, 730.

Die Darstellungsmethode dieses Körpers habe ich im Hinblick auf verschiedene mit ihm beabsichtigte Umsetzungen ausgearbeitet; nach derselben ist er aus dem sehr leicht zu beschaffenden Dibromnitroacetamid (l. c. 724) fast quantitativ und in sehr reinem Zustand erhältlich. Man löst einerseits 1 Mol des Dibromkörpers (262 Teile), andererseits  $\frac{1}{2}$  Mol arsenige Säure (99 Teile) unter Zusatz von 2 Mol KOH in konzentriertem Alkohol auf<sup>1</sup> und fügt die Arsenitlösung allmählich zur Lösung des Dibromids. Es fällt hierbei das Kalisalz des Monobromderivates sofort in fast reinem Zustand aus. Wird dasselbe in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt, so hinterläßt dieser nach dem Verdunsten fast ganz reines Monobromderivat. Dieses erwies sich in den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel bis auf kaltes Benzol und Ligroin mehr oder weniger leicht löslich und zeigte nach dem Umkristallisieren aus heißem Benzol den schon früher angegebenen Schmelzpunkt von  $79^{\circ}$ .<sup>2</sup> Von den im Vakuum bis zu konstantem Gewichte belassenen Substanzen ergaben

- a) 0·3112 g Kalisalz 0·1224 g  $K_2SO_4$ ,  
 0·3357 g Kalisalz  $40\cdot4\text{ cm}^3$  N bei  $21\cdot7^{\circ}$  und 731 mm,  
 0·3317 g Kalisalz 0·1325 g  $CO_2$ , 0·0312 g  $H_2O$ ,  
 b) 0·2345 g der Säure  $31\cdot6\text{ cm}^3$  N bei  $14\cdot4^{\circ}$  und 736·7 mm,  
 0·3054 g der Säure 0·2931 g AgBr.

In 100 Teilen:

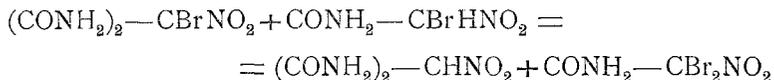
	Gefunden		Berechnet für	
	a)	b)	$KC_2H_2BrO_3N_2$	$C_2H_3BrO_3N_2$
C . . . . .	10·90	—	10·85	—
H . . . . .	1·10	—	0·91	—
N . . . . .	13·16	15·34	12·70	15·34
Br . . . . .	—	43·19	—	43·68
K . . . . .	17·66	—	17·70	—

<sup>1</sup> Die genaue Einhaltung der angegebenen Mischungsverhältnisse ist unbedingt nötig, da sonst, wie meine früheren Versuche (l. c.) zeigten, die Ausbeuten ganz bedeutend heruntersetzt werden.

<sup>2</sup> Nach den Löslichkeitseigenschaften und dem nahe übereinstimmenden Schmelzpunkte ist dieses Bromid identisch mit dem von Willstädter und Hottenroth (Berl. Ber. 37, 1784) auf anderem Wege erhaltenen.

Betreffs der Salze sei nachgetragen, daß die wässrige Lösung des reinen Kaliumsalzes nicht gelb gefärbt ist. Das Bleisalz bildet schwach gelblichweiße Nadeln, das Silber- salz fällt beim Versetzen der wässrigen Lösung des Alkali- salzes mit Silbernitrat anfänglich als weißer, gelatinöser, in Wasser merklich löslicher Niederschlag aus, der sich bald in ein kristallinisches, schwer lösliches Pulver von dichten Nadel- drusen verwandelt. Da das Brom aus der Silberverbindung erst bei längerem Erhitzen als Bromsilber abgespalten wird, darf wohl angenommen werden, daß die beabsichtigte Um- setzung mit Bromalkyl möglich sein wird. Bei Gegenwart von Alkalien war dagegen das Brom sehr leicht herauszunehmen.

Die leichte Zugänglichkeit dieses sehr reaktionsfähigen Derivates ermöglicht nunmehr, verschiedene Umsetzungen zu studieren. Von solchen sei hier als Beleg einer früher auf- gestellten Vermutung die Einwirkung erwähnt, die sich in alkoholischen Lösungen auf das Monobromnitromalonamid ergibt. Eine Umsetzung nach der Gleichung



wurde auf Grund der Siedepunktänderungen absolut alko- holischer Lösungen von Monobromnitroacetamid vermutet.<sup>1</sup> Es ließ sich nun zeigen, daß dieser gegenseitige Br- und H-Austausch tatsächlich fast quantitativ nach obiger Gleichung, und zwar langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sehr schnell beim Erwärmen vor sich geht, wodurch auch die Annahme der Gleichung I (l. c.) gerechtfertigt erscheint.<sup>2</sup> Über andere mit dem Bromnitroacetamid durchgeführte Versuche werde ich später berichten. Die Einwirkung von

**Formaldehyd auf das Nitroacetamid** wurde untersucht, um das abweichende Verhalten des Methylderivates des Nitro-

<sup>1</sup> Vergl. Monatshefte für Chemie 25, 700.

<sup>2</sup> Diese Feststellung erscheint mir von Wichtigkeit hinsichtlich der inter- essanten Ausführung von Willstätter und Hottenroth (l. c.), auf die ich gelegentlich zurückkommen werde.

acetamids gegenüber den andern Alkylderivaten bei der Auto-reduktion aufzuklären. Es lag die Annahme nahe, daß zwar auch beim Methyläther eine solche stattfindet, daß jedoch der intermediär gebildete Formaldehyd sofort mit dem Oxim selbst zusammentrete. Eine solche Reaktion wäre durch einen Gewichtsverlust nicht wahrzunehmen und würde sich äußerlich als eine Umlagerungsreaktion darstellen.

Es ist mir vorläufig wohl beim Nitroderivat, aber noch nicht beim Oxim des Acetamids gelungen, eine derartige Reaktion festzustellen, bemerke jedoch, daß nur mit einer 40prozentigen wässerigen Formaldehydlösung operiert wurde. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß unter anderen Versuchsbedingungen vielleicht auch das Oxim mit Formaldehyd reagieren könnte.

Das charakteristische Reaktionsprodukt des Nitroacetamids bildet sich glatt in guter Ausbeute bei Anwesenheit von genau 1 Mol  $\text{NH}_3$ , ist aber aus dem freien Nitrokörper ebensowenig erhältlich wie aus dessen Kalisalz. Setzt man nachträglich die berechnete Menge Ammoniak zu, so fällt wohl im ersteren, jedoch nicht im letzteren Fall auch nach längerem Stehen weder für sich noch nach dem Ansäuern der fragliche Körper aus. Am einfachsten erhält man ihn aus dem Ammoniumsalz selbst, indem man zu dessen konzentrierter wässriger Lösung unter Kühlung auf 1 g des Nitrokörpers etwa 2  $\text{cm}^3$  40prozentigen wässerigen Formaldehyds zusetzt. Es scheidet sich nach kurzem Stehen ein weißer, feinpulveriger, aus mikroskopischen, kugeligen Aggregaten bestehender Körper aus, welcher weder in einem der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel noch in Wasser oder verdünnten Säuren löslich ist. Wohl aber geht er auf Zusatz verdünnter Alkalien oder Ammoniak in Lösung und fällt nach Zusatz von Säuren unverändert wieder aus. Er ist daher entweder eine Säure oder doch leicht zu einer sauren Verbindung aufspaltbar. Beim Belassen im Vakuum verliert die lufttrockene Substanz 4 bis 5% Wasser. Zu konstantem Gewicht gebracht, ergaben

0·1725 g 0·2232 g  $\text{CO}_2$  und 0·0777 g  $\text{H}_2\text{O}$ ,

0·1721 g 43·8  $\text{cm}^3$  N bei 25·9° und 734·4 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
C .....	35·28	35·59
H .....	5·00	4·99
N .....	27·35	27·77

Leider ist die direkte Bestimmung des Molekulargewichtes der Verbindung infolge ihrer Unlöslichkeit ausgeschlossen. Anhaltspunkte für die Molekulargröße waren aber wohl aus der Salzbildung zu gewinnen. Die Alkaliverbindungen erhält man, indem man die in Wasser aufgeschlammte Substanz mit einer unzureichenden Menge von Alkali versetzt, filtriert, dann absoluten Alkohol zugibt und mit Äther fällt. Aus der wässrigen Lösung der Alkaliverbindung erhält man durch Wechselsersetzung die weißen Silber-, Blei- und Quecksilber-, die grünlichen Kupfer-, die rotbraune Eisenverbindung, sämtlich als völlig amorphe Niederschläge. Die Silberverbindung beginnt sich schon nach kurzer Zeit zu bräunen. Da die freie Verbindung in kaltem Wasser ungemein schwer löslich ist (1 Teil in etwa 770 Teilen), so kann aus der Menge Normalalkali, welche nötig ist, um die Substanz in Lösung zu bringen, deren Basizität und angenähert das Äquivalent ermittelt werden. Aus zwei gut übereinstimmenden Versuchen würde sich für die obige Formel  $n$  zu mindestens  $= 3$  berechnen. Da die Verseifungsversuche mit Säuren und Alkalien ergaben, daß die Hälfte des Stickstoffes als Ammoniak abspaltbar ist und da die Verbindung um 1 Atom Sauerstoff weniger und um die Gruppe C—H mehr enthält als Nitroacetamid, so dürften bei ihrer Bildung 3 Moleküle Nitroacetamid mit 3 Molekülen Formaldehyd zusammengetreten sein, wahrscheinlich unter Schließung eines ringförmigen Komplexes, der bei der Einwirkung von Basen unter Anlagerung von 1 Mol Wasser und Bildung salzartiger Derivate aufgespalten würde.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Die strukturelle Aufklärung dieser Verbindung macht natürlich die Vornahme weiterer Reaktionen notwendig, die ich auch zum Vergleiche mit einem von Ulpiani und Pannain aus dem Nitromalonester auf analogem Wege gewonnenen Pyrimidinderivate ausführen werde.

In der folgenden Tabelle sind die durch Einwirkung von Kalilauge bei verschieden langer Einwirkung der als Ammoniak abgespaltenen Stickstoffmengen angeführt. Es wurde wie sonst 1 Mol in 66 l Wasser gelöst, unter Zusatz von 80 Mol KOH der Dampfstromdestillation unterworfen. Die abgespaltenen Stickstoffmengen sind auf 1 Atom = 100 zu beziehen.<sup>1</sup>

Destillations- dauer in Minuten	Abgesp. N	Destillations- dauer in Minuten	Abgesp. N
3	29·8	33	58·8
6	38·8	54	67·5
9	42·4	83	75·9
15	47·5	113	83·1
23	52·8	204	101·2

Die Untersuchung des Nitroacetamids und seiner Derivate wird fortgeführt.

---

<sup>1</sup> Bei 120 Minuten langer Einwirkung von  $50\frac{1}{2}$  Mol  $H_2SO_4$  auf 1 Mol in 50 l Wasser gelöst wurde die 96·7 Teilen entsprechende Stickstoffmenge als Ammoniak abgespalten. Andere Spaltungs- und Abbauersuche sind im Gange.

---