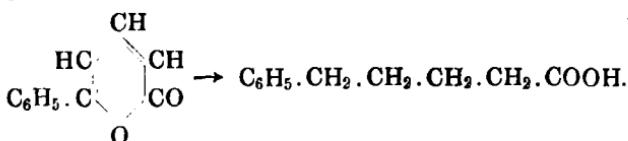


rinde von uns seiner Zeit dargestellte Körper wirklich das α -Phenylcumalin ist. Dadurch ist natürlich ebenso sicher erwiesen, dass das Paracotoïn die diesem Körper von uns zuertheilte Constitution wirklich besitzt.

Dies folgt sowohl aus der Umwandlung des Phenylcumalins in α -Phenylpyridin, als auch namentlich aus der Reduction des ersteren in δ -Phenylvaleriansäure:



Es wäre ferner anzuführen, wie uns darauf seiner Zeit Hr. Prof. v. Pechmann brieflich aufmerksam gemacht hat, dass das Phenylcumalin, entsprechend seinen Untersuchungen (Ann. d. Chem. 273, 166), durch alkoholische Salzsäure garnicht aufgespalten werden kann, da nur solche Cumalinderivate mit Alkohol und Salzsäure Lactonsäuren geben, welche bei der Hydrolyse Oxymethylenverbindungen liefern können.

Bologna, den 15. Juni 1896.

300. A. Hantzsch und W. V. Metcalf: Ueber Nitramin-Essigsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg].

(Eingegangen am 22. Juni.)

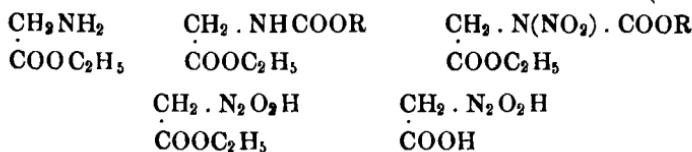
In Folgendem veröffentlichen wir die bisherigen Ergebnisse einer Untersuchung, die wegen plötzlichen Wegganges des Hrn. Metcalf von hier nicht gemeinsam weitergeführt werden kann. Wir beschränken uns auf die Mittheilung der positiven Resultate und unterlassen eine Discussion über die Natur der sogen. primären Nitramine, zu deren Aufklärung diese Arbeit einen Beitrag liefern sollte.

Obgleich wir also die Säure $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{H}$ auch weiterhin gemäss der üblichen Bezeichnungsweise als »Nitramin«-Essigsäure bezeichnen, so wollen wir damit doch ihre Formel keineswegs zu der eines echten primären Nitramins $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$ auflösen. Wir bemerken nur, dass sich im Gegentheil die Anzeichen dafür bereits gehemt haben, dass alle sogenannten primären Nitramine nicht nach der wirklichen Nitraminformel $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$ constituit sind, sondern nach der hydroxylhaltigen Formel $\text{R} \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{OH}$ (wohl $\text{R} \cdot \text{N} - \text{N} \cdot \text{OH}$);



also nach derselben Formel, die von dem Einen von uns bereits für die sogen. Diazobenzolsäure von jeher für wahrscheinlich erachtet worden ist.

Nitraminessigsäure wird nach der eleganten Methode von Franchimont aus Amidoessigäther gewonnen und zwar unter Vermittlung der folgenden, fast durchweg in vorzüglicher Ausbeute erhaltenen Zwischenproducte:



Bei dieser Gelegenheit danken wir zunächst Hrn. Franchimont bestens dafür, dass er uns die Ausführung dieser Versuche freundlichst gestattet hat, obgleich er selbst mit der Isolirung der Nitraminessigsäure auf einem anderen Wege beschäftigt ist.

Zur Gewinnung des Amidoessigäthers haben wir die vortreffliche Vorschrift von Curtius, ähnlich dem Patente der technischen Hydratdarstellung abgeändert. Das nach Angabe aus Chloressigsäure und Ammoniak erhaltene Gemisch von Chlorammonium und Glycocolle wurde erst bei 100° und schliesslich im Thermostaten allmählich auf 115 bis 120° unter Umrühren erhitzt, sodann nach dem Erkalten fein pulverisiert noch mehrere Tage im Exsiccatore möglichst scharf entwässert. Je 150 g der Mischung werden mit 500 g absolutem Alkohol übergossen und trockenes Salzsäuregas ohne Kühlung eingeleitet, wobei der sich bildende salzaure Amidoessigäther anfangs in Lösung geht, bei weiterem Einleiten der Salzsäure aber wieder auskristallisiert. Nach etwa 4 Stunden unterbricht man das Einleiten des Gases, erhitzt zum Sieden, filtrirt und erhält beim Abkühlen fast reinen, salzauren Amidoessigäther, der nur durch eine zu vernachlässigende Spur von Chlorammonium verunreinigt ist. Die Mutterlauge wird auf den festen Rückstand zurückgegossen und nochmals mit Salzsäure in der gleichen Weise behandelt, wobei noch etwa ein Drittel vom Gewichte des zuerst kristallisierten Esters erhalten wird. Eine zum dritten Male wiederholte Behandlung des Rückstandes lohnt nicht mehr. Man erhält so im Ganzen stets weit über 50 pCt. vom Gewicht der ursprünglichen Chloressigsäure an festem salzaurem Amidoessigäther. Dabei ist der beim Abdampfen der Mutterlauge zurückbleibende Syrup nicht berücksichtigt, obgleich derselbe ebenfalls noch viel Glycocoläther enthält.

Urethanessigäther, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHCOOC}_2\text{H}_5$, entsteht aus salzaurem Glycocoläther und Chlorkohlensäureäther bei Anwesenheit von Alkalicarbonat, ganz ähnlich der von Curtius publicirten

Methode¹⁾ über die Einwirkung von Säurechloriden auf Glyco-colläther, die während der Ausarbeitung unserer Versuche erschien.

Gleichmolekulare Mengen von salzaurem Glycocoläther und von Chlorkohlensäureäther werden in einem geräumigen Kolben mit etwas überschüssiger calcinirter Soda zusammengeschüttet. Das sich allmählich erwärmende Gemisch erhitzt sich nach etwa 10 Minuten plötzlich unter starker Kohlensäureentwicklung so sehr, dass bei Verwendung grösserer Mengen etwas gekühlt werden muss. Alsdann wird mehrmals mit absolutem Aether extrahirt; der beim Verdunsten hinterbleibende Urethanessigäther erstarrt bei Ausschluss von Feuchtigkeit von selbst bei niederer Temperatur, bleibt aber, wenn etwas unrein, lange flüssig und wird alsdann durch Destillation im Vacuum gereinigt. Ausbeute 75 bis 80 pCt. der Theorie.

Urethanessigäther bildet lange weisse Prismen vom Schmp. 24.5 bis 27°, destillirt unter einem Druck von 22 mm bei 145—146° unzersetzt, wird von Wasser langsam, aber reichlich gelöst, zerfliesst an feuchter Luft und wird auch aus wässriger Lösung nur schwierig wieder in fester Form erhalten. Auch sämmtliche organische Lösungsmittel, einschliesslich des Ligroïns, lösen ihn leicht, hinterlassen ihn aber auch nur bei Ausschluss von Wasser in festem Zustand. Deshalb ist bei seiner Bereitung Wasser möglichst auszuschliessen.

Analyse: Ber. Procente: N 8.00.

Gef. » • 8.06.

Durch Eindampfen mit concentrirter Salzsäure verseift er sich zu

Urethanessigsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHCOOC}_2\text{H}_5$.

Der beim Abkühlen langsam erstarrende Rückstand wird auf Thon abgepresst und durch Aufnehmen mit Aether von einer geringen Menge eines nicht näher untersuchten salzauren Salzes (nicht Glycocolchlorhyrat) befreit, wieder krystallisiren gelassen und abgepresst. Man wiederholt diese Operation, bis der Schmp. bei 67—69° stehen bleibt. Leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaction; desgleichen in den meisten organischen Flüssigkeiten, mit Ausnahme von Benzol und Ligroin. Zersetzt Carbonate. Gegen Säuren sehr beständig.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$.

Procente: C 40.82, H 6.12, N 9.52.

Gef. » • 40.28, » 6.19, » 9.36.

Urethanessigäther lässt sich leicht nitrosiren und nitrieren.

Nitrosourethanessigäther, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, entsteht beim Sättigen der ätherischen Lösung mit Stickstofftrioxyd unter guter Kühlung. Die tiefblau gewordene Flüssigkeit wird zu-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 52, 433.

erst mit trockner Soda und sodann mit einigen Tropfen concentrirter Sodalösung entfärbt und entsäuert, dann mit calcinirter Soda getrocknet. Der Nitrosokörper hinterbleibt beim Abdunsten über Schwefelsäure als ein gelbes, bisher nicht erstarrendes Oel. Ist in reinem Zustande geruchlos und bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange haltbar, in heissem Wasser etwas löslich und mit Wasser-dämpfen wenigstens theilweise unzersetzt flüchtig. Unreine Präparate zersetzen sich jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht unter Entwicklung von Stickoxyden.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}N_2O_5$.

Procente: C 41.18, H 5.88, N 13.73.

Gef. " " 41.03, " 5.98, " 13.69, 13.86.

In allen organischen Flüssigkeiten leicht löslich. Wird von conc. Alkali kaum, aber von verdünntem unter Gasentwicklung ziemlich rasch zersetzt. Concentrirt Salzsäure regenerirt unter Abspaltung von Stickstofftrioxyd Urethanessigäther, beim Kochen Urethanessigsäure. Aus der ätherischen Lösung wird durch Ammoniakgas Ammoniumcarbonat gefällt. Die in Lösung verbleibenden Producte sollen noch untersucht werden.

Vergeblich waren bisher die Versuche, deretwegen eigentlich der Nitrosokörper überhaupt dargestellt wurde, durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln Isodiazomethanedicarbonsäureäther,

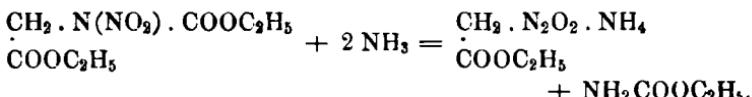
$$\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \swarrow \\ \uparrow \\ \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$$

zu erhalten; die Reaction verlief anscheinend in anderer Richtung.

Wird 1 Th. Urethanessigäther in 5 Gew.-Th. 100 proc. Salpetersäure unter sehr guter Kühlung eingetragen, so löst er sich ohne jede Entwicklung von Stickoxyden. Durch Wasser fällt ein gelbes, nicht erstarrendes Oel, das wiederholt ausgewaschen wird. Aus der Mutterlauge wird der Rest durch Neutralisiren mit Soda extrahirt; die Ausbeute ist alsdann quantitativ. Dieses Oel ist wohl zweifellos Nitrourethanessigäther; da es jedoch nicht krystallisierte, wurde es sogleich übergeführt in

Nitraminessigäther, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{H}$.

Die absolut ätherische Lösung des Nitrourethanessigäthers wird mit trocknem Ammoniak behandelt, wobei entsprechend der Gleichung:



das Ammonsalz des Nitraminessigäthers gefällt wird und Urethan in Lösung bleibt. Man filtrirt, löst in Wasser, versetzt unter Kühlung mit etwas überschüssiger Schwefelsäure, zieht mit Aether aus, trocknet.

mit entwässertem Natriumsulfat und erhält beim Verdunsten ein gelbliches Oel, das im Kältegemisch langsam erstarrt. Man presst auf Thon ab und krystallisiert in derselben Weise aus Aether aus, bis der Schmelzpunkt bei 24—25° constant bleibt. Ausbeute etwa 90 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_4H_8N_2O_2$.

Procente: C 32.43, H 5.41, N 18.92.

Gef. » » 32.20, » 5.52, » 19.08.

Leicht löslich in allen organischen Flüssigkeiten mit Ausnahme von Ligroin; wird nur langsam von viel Wasser unter Eintritt stark saurer Reaction aufgenommen, ist aber doch ziemlich hygroskopisch. Zersetzt Carbonate. Die Salze sind sämmtlich leicht, selbst das Silbersalz ist nicht schwer löslich. Das durch Sättigen mit Kupfercarbonat erhaltene Kupfersalz krystallisiert gut.

Das bereits oben angeführte Ammonsatz ist sehr hygroskopisch und auch in Alkohol löslich, verliert leicht Ammoniak unter Gelbfärbung und schmilzt, wenn aus reinem Nitraminätber bereitet, gegen 60° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_4H_{11}N_2O_4$.

Procente: N 25.45.

Gef. » » 25.17.

Nitraminessigsäure, $COOH \cdot CH_2 \cdot N_2O_2H$.

Nitraminessigäther verseift sich sowohl mit Säuren als auch mit Alkalien. Im ersten Falle digerirt man ihn mit überschüssiger concentrirter Salzsäure bei 0° bis zur vollständigen Lösung und extrahiert nach einigen Stunden mit Aether. Besser löst man ihn aber in überschüssigem methylalkoholischen Kali unter Abkühlung, und am zweckmässigsten verwendet man hierzu natürlich, ohne den freien Aether zu isoliren, sein aus Nitrourethanessigäther direct gewonnenes Ammonsatz. Das sofort ausfallende, mikrokristallinische Kaliumsalz wird nach einständigem Stehen filtrirt, mit Holzgeist ausgewaschen, und nach dem beim Nitraminäther beschriebenen Verfahren in die freie Säure verwandelt. Man reinigt dieselbe am besten durch Fällen ihrer ätherischen Lösung mit Ligroin. Ausbeute ebenfalls fast quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_2H_4N_2O_4$.

Procente: C 20.00, H 3.33, N 23.33.

Gef. » » 19.91, » 3.50, • 23.37.

Nitraminessigsäure krystallisiert in langen Nadeln, schmilzt bei 103—104° unter Zersetzung, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol, Aether und Aceton löslich, kaum in Chloroform, Benzol und Ligroin. Die Säure ist zweibasisch.

Salze. Das oben erwähnte Kaliumsalz explodiert schwach beim Erwärmen; es fällt Quecksilberoxydul- und Bleisalze, welche Nieder-

schläge sich jedoch in einem Ueberschuss des Nitraminsalzes wieder auflösen.

Das ebenso erhaltene krystallinische Silbersalz wird am Licht dunkel, zersetzt sich mit siedendem Wasser unter Abscheidung eines Silberspiegels und explodirt beim Erhitzen.

Analyse: Ber. für $C_3H_3Ag_2N_2O_4$.

Procente: Ag 64.67.

Gef. » » 64.29.

Das Kupfersalz scheidet sich beim Aufkochen der Säure mit Kupfercarbonat aus dem Filtrat beim Abkühlen in sehr schönen blauen Krystallen aus. Wenig löslich in Wasser, sauer reagirend; wird beim Erhitzen erst grün.

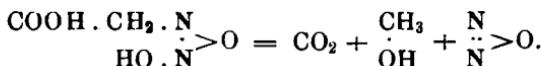
Analyse: Ber. für $C_2H_2CuN_2O_4 + 2H_2O$.

Procente: Cu 29.17.

Gef. » » 29.16.

Die directe Wasserbestimmung war nicht ausführbar, da sich das Salz nicht ohne Zersetzung entwässern lässt.

Säure und Salze geben mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Beim Erhitzen für sich bis schliesslich auf 125° zerfällt Nitraminessigsäure theilweise in Kohlendioxyd, Stickoxydul und eine tief siedende Flüssigkeit, die alle Eigenschaften des Methylalkohols besass; doch hinterblieb ein schwer flüchtiger Rückstand, dessen Untersuchung noch aussteht. Die erstere Zersetzung lässt sich durch die von uns für wahrscheinlich erachtete Hydroxylformel der sogen. primären Nitramine sehr anschaulich darstellen:



Da Hr. Franchimont zufolge gefälliger Privatmittheilung in einer inzwischen gedruckten Arbeit¹⁾ die z. Th. sehr merkwürdige Zersetzung des Methylnitramins studirt, wollen wir die analogen Producte aus Nitraminessigsäure vorläufig nicht weiter verfolgen, und diese Notiz mit der Angabe beschliessen, dass Natron und Baryt neben Kohlensäure nicht Stickoxydul, sondern Stickstoff liefern, und dass Acetylchlorid, Essiganhydrid und Phosphorpentooxyd bei mittlerer Temperatur nicht reagiren.

¹⁾ Sitzungsberichte der Akad. der Wissenschaften zu Amsterdam vom 30. Mai.