

### 139. Roland Scholl und Alwin Schöfer: Ueber die Einwirkung von Bromessigester auf Silbernitrit.

[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 28. März 1901.)

Es sind 20 Jahre her, seitdem, nach wiederholten vergeblichen Versuchen von anderer Seite<sup>1)</sup>. Forcrand<sup>2)</sup> den Nitroessigester als Einwirkungsproduct von Bromessigester auf Silbernitrit erhalten haben will und als eine Flüssigkeit mit dem auffallend tiefen Siedepunkte 151–152° beschrieben hat, die sich durch Zinn und Salzsäure zu Glykocoll reduciren lasse.

Wenn man den Siedepunkt des Nitroessigesters aus dem des Nitromethans oder des Bromessigesters ableitet, indem man der Berechnung im ersten Falle den aus einem Vergleich der Halogenmethyle mit den Halogenessigestern für den Eintritt von Carboxäthyl gefundenen mittleren Siedepunktszuwachs zu Grunde legt, im zweiten Falle den Siedepunktszuwachs, der sich aus dem Vergleich der Brom- mit den Nitro-Alkylen für den Eintritt von Nitro an Stelle von Brom ergibt, dann findet man ihn um 50–100° höher als er von Forcrand angegeben worden ist. Diese Erwägungen liessen uns die Annahme von Forcrand, dass er Nitroessigester in den Händen gehabt habe, zweifelhaft erscheinen und haben uns, neben anderen Gründen, zur Ausführung der im Folgenden mitgetheilten Versuche veranlasst.

Vor Kurzem ist es Bouveault und Wahl<sup>3)</sup> gelungen, den echten Nitroessigester aus  $\alpha$ -Nitrodimethylacrylsäureester und Ammoniak als ein Oel vom Sdp. 105–107° (bei 25 mm) darzustellen. Da die Genannten in Folge der Verschiedenheit ihres Esters von dem Forcrand'schen Producte eine Nachprüfung der Angaben Forcrand's in Aussicht gestellt haben, glauben wir mit der Mittheilung unserer Versuche nicht zögern zu sollen.

Wir haben Bromessigester mit Silbernitrit sowohl unter den von Forcrand und von Steiner<sup>4)</sup> gewählten Bedingungen, als auch bei der Mindesttemperatur, bei welcher die beiden Substanzen auf einander zu wirken beginnen, zur Reaction gebracht, aber in keinem Falle Nitroessigester erhalten, dagegen unter anderem zwei bisher unbekannte

<sup>1)</sup> Steiner, diese Berichte 5, 383 [1872]; V. Meyer und Rilliet, diese Berichte 5, 1030 [1872]; Kolbe, Journ. für prakt. Chem. (2) 5, 472 [1872]; Lewkowitsch, Journ. für prakt. Chem. 20, 163 [1879]; auch Ann. d. Chem. 171, 45 [1874].

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 31, 536 [1880]; Journ. für prakt. Chem. 19, 487 [1879].

<sup>3)</sup> Compt. rend. 131, 748 [1900]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 15, 1605 [1882].

Verbindungen aufgefunden, das Oxalesternitriloxyd,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}:\text{N}:\text{O}$ , und den Dicyanoxyddicarbonsäureester,  $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , welche bei der Reduction beide Glykocoll liefern<sup>1)</sup>, und halten es für möglich, dass diese im Rohproducte enthaltenen Körper auch für Forcrand die Quelle des — nach ihm der Reduction des Nitroessigesters entstammenden — Glykocolls gewesen sind.

Wir haben im Ganzen 1275 g Bromessigester mit 1815 g Silbernitrit zur Reaction gebracht, in den meisten Fällen unter Verwendung von Aethylalkohol als Verdünnungsmittel, und dabei die folgenden 8 Verbindungen aufgefunden, von welchen die unter 5, 6 und 7 angeführten, was ihre Constitution oder Entstehung anlangt, schon in der vorhergehenden Mittheilung besprochen worden sind.

1. Glykolsäureäthylester,  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot (\text{COOC}_2\text{H}_5)$  . . . . 163.0 g<sup>2)</sup>
2. Aethylglykolsäureäthylester,  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  . . . 9.5 g<sup>2)</sup>
3. Glykolsäureesternitrit,  $\text{CH}_2 \cdot (\text{O} \cdot \text{NO}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  }
4. Glykolsäureesternitrat,  $\text{CH}_2 \cdot (\text{O} \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  } zus. 30.0 g
5. Oxalsäurediäthylester . . . . . 197.0 g
6. Oxalesternitriloxyd,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N} = \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}:\text{N}:\text{O}$  . . . 1.0 g
7. Dicyanoxyddicarbonsäureester (Bisanhydronitroessigester)  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}:\text{N}:\text{O}$  . . . . 28.0 g  
 $\text{O}:\text{N}:\text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$
8. Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N} = \text{C}_3\text{O}_2\text{N}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$  . . . 10.0 g<sup>2)</sup>

Im Einzelnen haben wir folgenden Weg eingeschlagen. Durch Vorversuche hatten wir festgestellt, dass bei Anwendung molekularer Mengen selbst nach dem völligen Verschwinden des Silbernitrits stets noch eine erhebliche Menge Bromessigester unverändert war, der selbst nach viermaligem Durchfractioniren des erhaltenen Rohöls im Vacuum der Fraction, die nach Forcrand und Steiner den Nitroessigester hätte enthalten sollen, in solcher Menge beigemischt war, dass wir bei ihrer Analyse einen Gehalt von 32.85 pCt. Brom constatirten. Das Silbernitrit musste daher ausser zum Herausnehmen des Broms noch in anderer Weise in Reaction getreten sein, worauf schon die starke Entwicklung von Stickoxyd hindeutete, und wir nehmen, entsprechend den Erörterungen der vorhergehenden Mittheilung an, dass es zur Isomerisation des Nitroessigesters zum Isonitrosilbersalze mit verwendet worden ist. Es sei aber auch darauf hingewiesen, dass Silbernitrit bei 140° in Silber, Silbernitrat, Stickstoffdioxid und Stickstofftrioxid verwandelt wird<sup>3)</sup>. Nach

<sup>1)</sup> Was wir bei der ersten nur in Folge von Substanzmangel nicht durch den Versuch bestätigt haben.

<sup>2)</sup> Gesamtmenge mit Einrechnung der Nebenfractionen.

<sup>3)</sup> Lang, Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1860.

Divers<sup>1)</sup> beginnt es in feuchtem Zustande schon bei 98°, sich zu zersetzen; nach unseren eigenen Beobachtungen ist bei mehrstündigem Erhitzen die Zersetzung auch in trockenem Zustande schon unter 100° zu bemerken. Wir haben deshalb in der Folge stets einen Ueberschuss von Silbernitrit angewendet.

Bei dem ersten, in grösserem Maassstabe angestellten Versuche machten wir ferner die Beobachtung, dass selbst bei der Mindesttemperatur von 80°, bei welcher Bromessigester und Silbernitrit in merkbarer Weise auf einander zu wirken beginnen, nach etwa halbstündigem Erhitzen plötzlich eine so heftige, von starker Wärme- und Gas-Entwicklung (Stickstoffoxyde) begleitete Reaction eintrat, dass wir bei allen späteren Versuchen absoluten Aethylalkohol<sup>2)</sup> als Verdünnungsmittel verwendet haben.

Wir haben also beispielsweise 394 g Bromessigester — es wurden nur die aus einem Kahlbaum'schen Präparate nach dreimaligem Durchfractioniren abgeschiedenen Antheile vom Sdp. 156—158° verwendet — mit 544 g getrockneten Silbernitrits (1 Mol. = 363 g) und 400 g absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis (nach 6 Std.) kein Silbernitrit mehr nachweisbar war, hierauf in einer kleinen Probe des Filtrats das Brom bestimmt, daraus die Gesammtmenge des noch vorhandenen Bromesters berechnet, was 25 g ergab, und nun nach Zusatz von 50 g frischem Silbernitrit abermals zum Sieden erhitzt. Nach 4½ Std. wurde die Lösung nunmehr bromfrei gefunden, wieder filtrirt und der Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt.

Auf diesen und parallelen Wegen, wobei bei ungefähr gleichbleibender Gesammtmenge lediglich die am Anfange zugesetzte Menge Silbernitrits geringer war, als in dem vorstehenden Beispiele, haben wir, wie schon erwähnt, 1275 g Bromessigester mit 1815 g Silbernitrit zur Umsetzung gebracht, die vom Alkohol befreiten und vereinigten Rohöle, einschliesslich der ohne Anwendung von Alkohol erhaltenen, der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen und durch 8—13-maliges Fractioniren folgende 6 Hauptfractionen daraus abgeschieden.

1. Sdp. 56—58° (13 mm) 92 g (Sdp. 54—60° 123 g).
2. » 67—69° » 23 g (Sdp. 62—75° 80 g).
3. » 80—85° (14 mm) 197 g.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. [2], 9, 85.

<sup>2)</sup> Spätere Beobachtungen haben den Aethylalkohol nicht als geeignetes Verdünnungsmittel erscheinen lassen, und es dürfte sich empfehlen, ihn bei event. Wiederholung unserer Versuche durch Benzol zu ersetzen. Vgl. auch Lucas, diese Berichte 32, 602 [1899].

4. Schmp. 111—111.5° 1 g (aus den öligen Destillaten vom Sdp. 125—175° [14 mm] krystallinisch ausgeschieden).  
 5. Sdp. 157—159° (11 mm) 28 g.  
 6. „ 188—190° „ 4 g (Sdp. 188—196° 10 g).

1. Fraction vom Sdp. 56—58° (13 mm, Badtemp. 66—75°).

*Gemisch von Glykolsäureester und Aethylglykolsäureester.*

Dieses Oel ist so gut wie stickstofffrei (Gef. N 0.75 pCt.), stellt aber, wie die weitere Analyse zeigt, keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch verschiedener Ester vor. Da eine weitere Trennung durch fractionirte Destillation nicht erreichbar war, wurde das Product in die leicht trennbaren Säureamide übergeführt. 20 g wurden unter Kühlung mit Brunnenwasser mit concentrirtem Ammoniak bis zur Lösung durchgeschüttelt, und die in dieser Lösung enthaltenen Säureamide durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether von einander getrennt. Das ätherlösliche (1.2 g) krystallisirte aus tiefsiedendem Ligroin in kleinen Nadeln vom Schmp. 80° und war Aethylglykolsäureamid,  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{CO}.\text{NH}_2$ , dessen Schmelzpunkt nach Heintz<sup>1)</sup> unter 100° liegen soll.

0.1144 g Sbst.: 0.1943 g  $\text{CO}_2$ , 0.0872 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1178 g Sbst.: 14.2 ccm N (13°, 759 mm).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 46.60, H 8.73, N 13.59.

Gef. „ 46.32, „ 8.47, „ 14.23.

Das in Aether unlösliche Amid schoss beim Eindampfen der wässrigen Lösung in beträchtlicher Menge in diamantglänzenden Krystallen von grosser Härte an, leicht übersättigte Lösungen bildend, und zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmp. 115°. Er wurde mit Glykolsäureamid,  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CO}.\text{NH}_2$  identificirt, das nach Heintz<sup>2)</sup> gegen 120° schmelzen soll.

0.1168 g Sbst.: 0.1366 g  $\text{CO}_2$ , 0.0725 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1185 g Sbst.: 19.7 ccm N (17°, 746 mm).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 32.00, H 6.73, N 18.67.

Gef. „ 31.88, „ 6.89, „ 18.93.

Durch Verseifen des Estergemisches mit alkoholischem Kali und Versetzen der neutralisirten und vom Alkohol befreiten Lösung mit Chlorcalcium haben wir Calciumglykolat,  $[\text{CH}_2(\text{OH}).\text{COO}]_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , erhalten. Für die Analyse wurde dieses durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

0.2798 g Sbst.: 0.0825 g  $\text{H}_2\text{O}$  (140°), 0.0583 g  $\text{CaO}$ .

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  27.48,  $\text{Ca}$  15.26.

Gef. „ 29.48, „ 14.88.

Die Fraction vom Sdp. 56—58° (13 mm) besteht demnach im Wesentlichen aus Glykolsäureester mit einer kleinen Beimengung

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 129, 42.

<sup>2)</sup> Jahresber. d. Chem. 1861, 446.

von Aethylglykolsäureäthylester, Letzterer offenbar entstanden durch Einwirkung des Aethylalkohols auf den Bromessigester. Auf die leichte Trennbarkeit der beiden auf Grund der Löslichkeit des Glykolsäureesters in Wasser sind wir erst später aufmerksam geworden.

2. Fraction vom Sdp. 67—69° (13 mm, Badtemp. 90—92°).

*Gemisch von Glykolsäureester mit Glykolsäureesternitrit,  $\text{CH}_2(\text{O}.\text{NO})$ .  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  und Glykolsäureesternitrat,  $\text{CH}_2(\text{O}.\text{NO}_2).\text{COOC}_2\text{H}_5$ .*

Wir vermutheten zunächst in diesem Oele, dessen Dämpfe explosiv sind, den Nitroessigester. Die Analyse ergab indessen einen für diese Annahme viel zu niedrigen Stickstoffgehalt (gef. 4.57 und 4.61 pCt.), und wir fanden bald, dass in dem Oel eine grosse Menge Glykolsäureester enthalten war, der ihm durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser vollständig entzogen werden konnte. Der ungelöst gebliebene Antheil wurde zweimal im Vacuum fractionirt und 19 g einer fast constant bei 77° (12 mm) siedenden Flüssigkeit erhalten.

0.1166 g Sbst.: 0.1437 g  $\text{CO}_2$ , 0.0517 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1122 g Sbst.: 0.1392 g  $\text{CO}_2$ , 0.0479 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1173 g Sbst.: 8.8 ccm N (15°, 770 mm).

Kryoskop. Mol.-Gew. 0.0744 g Sbst. in 16.19 g Benzol: 0.162° Depr. — 0.3143 g Sbst. in 16.19 g Benzol: 0.856° Depr.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$ . Ber. C 32.21, H 4.69, N 9.39, Mol.-Gew. 149.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ . » » 36.09, » 5.20, » 10.52, » 133.

Gef. » 32.62, » 4.93, » 8.93, » 141.

» » 33.81, » 4.74, — » 137.

Die gefundenen Werthe liegen zwischen den für die Formeln  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$  des Glykolsäureesternitrates,  $\text{CH}_2(\text{O}.\text{NO}_2).\text{COOC}_2\text{H}_5$ , und  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$  des Glykolsäureesternitrits,  $\text{CH}_2(\text{O}.\text{NO}).\text{COOC}_2\text{H}_5$ , oder des Nitroessigesters berechneten, näher der unteren Grenze. Versuche, durch Ammoniak eine Trennung in Säureamide herbeizuführen, blieben erfolglos. Das Oel löste sich in verdünntem Ammoniak bei kurzem Schütteln unter Rothfärbung, die allmählich in ein tiefes Violettroth übergang, vollständig auf, in concentrirtem Ammoniak unter Abscheidung kleiner Mengen von Oxamid. Bei Zusatz von Benzylamin zu einer absolut ätherischen Lösung des Oels entstand sofort ein krystallinischer Niederschlag, bestehend aus einem Gemisch von Benzylaminnitrat mit dem zuerst von Curtius<sup>1)</sup> dargestellten Benzylaminnitrit, dessen Eigenschaften (Entwickeln von Stickstoff beim Erhitzen, sowie natürlich von salpetriger Säure mit Mineralsäuren) wir auch an unserem Salzgemische feststellen konnten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 958 [1884].

<sup>v</sup> 0.1167 g Sbst.: 0.2251 g CO<sub>2</sub>, 0.0671 g H<sub>2</sub>O. — 0.1745 g Sbst.: 26.5 ccm N (17°, 764 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 49.40, H 5.90, N 16.50.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. » » 54.50, » 6.50, » 18.20.

Gef. » 52.61. » 6.38, » 17.77.

Wir haben weiterhin einen Theil des Oeles durch Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift, als Verseifungsproduct aber nur Oxalsäure, und nicht, wie erwartet, Glykolsäure erhalten, deren Calciumsalz sich in dem heissen Filtrate vom Calciumoxalat hätte finden müssen. Ein mit wässrigem Kali angestellter Versuch hat dasselbe Resultat ergeben. Auch Lewkowitsch hat aus dem Einwirkungsproducte von Jodessigester auf Silbernitrit, obwohl es nach seinem Verhalten im Wesentlichen aus Glykolsäureesternitrit bestand, durch Verseifen mit Kali keine Glykolsäure gewinnen können<sup>1)</sup>.

Das Ergebniss dieses Versuches scheint dem von uns aus dem Versuche mit Benzylamin gezogenen Schlusse, dass das Oel ein Gemisch von Glykolsäureesternitrat und wenig Glykolsäureesternitrit sei, zu widersprechen. Aber auch Nitroglycerin wird bekanntlich durch alkoholisches Kali nicht in normaler Weise zu Glycerin und Salpeter, sondern zu Ameisensäure und Essigsäure verseift, während gleichzeitig ein Theil des Salpeters in Kaliumnitrit übergeht<sup>2)</sup>. Immerhin war durch diese Versuche die Möglichkeit, dass unser Oel eine kleine Menge Nitroessigester enthalte, noch nicht ausgeschlossen. Wir haben deshalb versucht, aus dem Estergemische nach dem von Forcrand für seinen »Nitroessigester« benutzten Verfahren durch Reduction mit Zinn und Salzsäure Glykocoll zu gewinnen, statt dessen aber nur Ammoniak erhalten.

Nach alledem scheint es uns zum wenigsten unwahrscheinlich, dass in dieser Fraction Nitroessigester enthalten sei. Für die Annahme, dass sie der Hauptsache nach aus Glykolsäureesternitrat mit einer Beimengung von Glykolsäureesternitrit bestehe, spricht auch der Siedepunkt bei gewöhnlichem Drucke, den wir bei 175 - 180° (762 mm) fanden, während der des reinen Glykolsäureesternitrats bei 180—182° (752 mm) liegt<sup>3)</sup>; reines Glykolsäureesternitrit ist noch nicht bekannt. Die Bildung von Glykolsäureesternitrat aus Bromessigester und Silbernitrit ist auf den erwähnten Zerfall des Silbernitrits beim Erhitzen in Silber, Stickstoffoxyde und Silbernitrat zurückzuführen.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 20, 165.

<sup>2)</sup> Hay, Monit. Scient. (3) 15, 424 [1885]; vgl. auch Nef, Ann. d. Chem. 298, 305.

<sup>3)</sup> Henry, Ann. de chimie et de physique [4] 28, 424.

## 3. Fraction vom Sdp. 80—85° (14 mm, Badtemp. 98—109°).

*Oxalsäurediäthylester.*

Diese Fraction kann nach den Angaben von Steiner<sup>1)</sup> nichts anderes als Oxalsäurediäthylester enthalten. Der Siedepunkt des Letzteren ist von Kahlbaum<sup>2)</sup> zu 97° bei 20.52 mm bestimmt worden. Unser Ester lieferte selbst mit stark verdünntem Ammoniak sofort einen in Wasser und Aether unlöslichen Niederschlag von Oxamid.

## 4. Fraction vom Schmp. 111—111.5° (1 g).

*Oxalesternitriloxyd*,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}:\text{N}:\text{O}$ .

Die Verbindung krystallisiert aus heissem Benzol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 111—111.5°. Sie löst sich leicht in Eisessig, Aether und Chloroform, schwer in Wasser und Alkohol und ist fast unlöslich in kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

0.1090 g Sbst.: 0.1667 g  $\text{CO}_2$ , 0.0441 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1306 g Sbst.: 0.1985 g  $\text{CO}_2$ , 0.0531 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1561 g Sbst.: 16.2 ccm N (14°, 760 mm). — 0.1134 g Sbst.: 11.4 ccm N (11°, 762 mm).

Kryoskop. Mol.-Gew. 0.1075 g Sbst. in 18.28 g Eisessig: 0.226° Depr.

» 0.2198 g » » 18.28 g » 0.481° »

» 0.0837 g » » 19.52 g » 0.140° »

$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$ .

Ber. C 41.74, H 4.35, N 12.17, Mol.-Gew. 115.

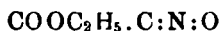
Gef. » 41.55, 41.43, » 4.47, 4.49, » 12.21, 12.02, » 101, 97.5, 117.

Betrachtungen über die Constitution dieser merkwürdigen Verbindung, die durch Abspaltung einer Molekel Wasser aus einer Molekel Nitroessigester entstanden,



und als Oxalesternitriloxyd zu bezeichnen ist, finden sich in der vorhergehenden Mittheilung. Zur weiteren Untersuchung reichte das vorhandene Material nicht aus.

## 5. Fraction vom Sdp. 157—159° (11 mm, Badtemp. 172—180°).

*Dicyanoxyddicarbonsäureester (Bisanhydronitroessigester).*

Dieses Oel von schwachem, angenehmem Geruche und etwa der Consistenz des Glycerins siedet zum weitaus grössten Theile bei 158° (corr. 160° bei 11 mm); in kleiner Menge destillirt es auch bei gewöhnlichem Drucke mit nur geringer Zersetzung bei 233—234° (uncorr.).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1605 [1882].

<sup>2)</sup> »Siedetemperatur und Druck« Seite 91.

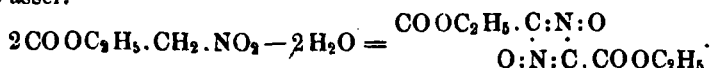
0.1197 g Sbst.: 0.1861 g CO<sub>2</sub>, 0.0487 g H<sub>2</sub>O. — 0.1461 g Sbst.: 0.2237 g CO<sub>2</sub>, 0.0613 g H<sub>2</sub>O. — 0.2059 g Sbst.: 21.3 ccm N (16°, 766 mm). — 0.1397 g Sbst.: 14.4 ccm N (15°, 764 mm).

Kryoskop. Mol.-Gew. 0.1134 g Sbst. in 14.14 g Eisessig: 0.128° Depr.  
 » 0.2355 g » » 14.14 g » 0.277° »

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>.

Ber. C 41.74, H 4.35, N 12.17, Mol.-Gew. 230.  
 Gef. » 42.40, 41.76, » 4.52, 4.66, » 12.15, 12.08 » 244, 234.

Es ist dem Oxalesternitriloxyd, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, polymer und nach den Darlegungen der vorhergehenden Mittheilung aufzufassen als Dicyanoxyddicarbonsäureester (Bisanhydronitroessigester), hervorgegangen aus 2 Mol. Nitroessigester durch Abspaltung zweier Mol. Wasser.



Durch Reduction wird der Ester in Glykocoll verwandelt. 2 g wurden mit überschüssigem Zinn versetzt und am Rückflusskühler langsam concentrirte Salzsäure hinzugefügt, sodass nach etwa 1 Stde. alles in Lösung gegangen war. Die durch Schwefelwasserstoff entzinnnte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden war, die Salzmasse mit wenig Wasser aufgenommen und daraus das Glykocoll nach dem Vorgange von Curtius<sup>1)</sup> durch wiederholtes Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd in Form seines Silbersalzes abgeschieden. Dieses wurde für die Analyse bei 70° getrocknet.

0.0964 g Sbst.: 6.2 ccm N (16°, 760 mm). — 0.1320 g Sbst.: 0.0786 g Ag.  
 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NAg<sup>2)</sup>. Ber. N 7.69, Ag 59.34.  
 Gef. » 7.49, » 59.54.

*Dicyanoxyddicarbonsaures (Bisanhydronitroessigsäures) Kalium,*  
 (CNO)<sub>2</sub>(COOK)<sub>2</sub>·3 H<sub>2</sub>O.

Der Dicyanoxyddicarbonsäureester wird schon durch wässriges Kali leicht verseift. Fügt man einen Tropfen davon zu kalter, concentrirter Kalilauge, so scheidet sich fast sofort das Kaliumsalz der Säure in Krystallnadelchen aus, verwandelt sich aber, falls man nicht für gute Kühlung sorgt, unter starker Wärme- und Gas-Entwicklung in körniges Kaliumoxalat. Dieselbe Zersetzung erfolgt allmählich beim Stehen seiner kalten wässrigen Lösung, namentlich im directen Sonnenlichte.

Es empfiehlt sich, die Verseifung mit kleinen Antheilen durchzuführen. Der Ester wurde tropfenweise zu 2—3 ccm concentrirter

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 26, 167.

<sup>2)</sup> Forcrand hat in dem aus »Nitroessigester« gewonnenen Glykocollsilber 1 Mol. Krystallwasser gefunden. Journ. für prakt. Chem. 19, 487.



Kalilauge unter guter Eiskühlung und beständigem Schütteln so lange hinzugefügt, bis ein Krystallbrei entstanden war, ohne dass die Flüssigkeit eine dunklere als wein- bis orange-gelbe Farbe angenommen hatte, das Salz auf einem gehärteten Filter abgesaugt und mit Methylalkohol nachgewaschen. Es bildet in Wasser leicht, in concentrirter Kalilauge schwer, in organischen Mitteln unlösliche Nadeln und explodirt bei 92°, weshalb bei der Reinigung jede Wärmezufuhr vermieden werden muss. Wir haben es durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Wiederausfällen durch Alkohol völlig rein erhalten.

0.1109 g Subst.: 0.0643 g CO<sub>2</sub>, 0.0198 g H<sub>2</sub>O. — 0.1096 g Subst.: 0.0638 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>K<sub>2</sub>·3 H<sub>2</sub>O. Ber. C 15.79, H 1.97, K 25.79.

Gef. » 15.81, » 1.99, » 26.09.

*Dicyanoxyddicarbonssäure (Bisanhydronitroessigsäure),*  
(CNO)<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub>.

Wird das Kaliumsalz mit wenig mässig verdünnter Salzsäure übergossen, so verwandelt es sich sofort in Krystallnadeln der freien Dicyanoxyddicarbonssäure. Eine weitere, aber unreinere, geringe Menge kann durch Ausschütteln des Filtrates mit Aether gewonnen werden. Sie wird durch Lösen in wenig Alkohol und Wiederausfällen mit Aether gereinigt, ist ziemlich löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Chloroform und wird bei längerem Aufbewahren unter Braunfärbung langsam zersetzt. Bei 70° explodirt sie mit ausserordentlicher Heftigkeit unter bläulicher Feuererscheinung, ebenso beim Reiben mit dem Platinspatel auf einer rauhen, harten Unterlage.

0.1182 g Subst.: 15.6 ccm N (16°, 758 mm). — 0.0968 g Subst.: 13.0 ccm N (16°, 758 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 16.09. Gef. N 15.35, 15.62.

Es ist uns leider nicht möglich gewesen, mit dieser interessanten Säure weitere Versuche anzustellen, da der grösste Theil des Esters für die folgenden Versuche verbraucht war, bevor wir die Bedingungen für die Verseifung aufgefunden hatten. Wir hätten namentlich gerne nach Beziehungen der Dicyanoxyddicarbonssäure mit der Knallsäure gefahndet, da wir es für möglich halten, dass sie sich unter geeigneten Bedingungen durch Abspaltung von Kohlendioxyd in Fulminate verwandeln lässt.

*Dicyanoxyddicarbonssäureamid, (CNO)<sub>2</sub>(CONH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.*

Wird der Ester mit drei Raumtheilen concentrirten Ammoniaks unter Vermeidung von Temperaturerhöhung einige Minuten kräftig durchgeschüttelt, so scheidet sich das Säureamid als weisses

Pulver ab, während sich die Flüssigkeit orangeroth, bei längerem Stehen violetteroth färbt. Es ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln selbst beim Erwärmen sehr schwer bis fast unlöslich und wird am besten durch Umlösen aus viel heissem Wasser gereinigt, wobei es sich in schneeflockenartigen Krystallaggregaten ausscheidet. Bei 120—121° zersetzt es sich unter stürmischer Gasentwicklung zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelblichen Masse (Oxamid?) erstarrt.

0.1201 g Sbst.: 0.1227 g CO<sub>2</sub>, 0.0296 g H<sub>2</sub>O. — 0.1096 g Sbst.: 0.1116 g CO<sub>2</sub>, 0.0266 g H<sub>2</sub>O. — 0.1581 g Sbst.: 45,2 ccm N (22°, 770 mm). — 0.1228 g Sbst.: 35,0 ccm N (22°, 770 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 27.90, H 2.33, N 32.56.

Gef. » 27.86, 27.77, » 2.74, 2.60, » 32.82, 32.72.

*Methylamid*, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(CO.NH.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,

wurde aus 20 Tropfen Ester und 4 g einer 33-procentigen, wässrigen Methylaminlösung dargestellt — Durchschütteln unter Kühlung bis zur Krystallausscheidung und Eindunsten. Krystallisirt aus wenig Alkohol in Nadeln vom Schmp. 162°.

0.1496 g Sbst.: 36.3 ccm N (15°, 752 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 27.72. Gef. N 28.13.

*Benzylamid*, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(CO.NH.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

20 Tropfen Dicarbonsäureester, 3 ccm Wasser und 30 Tropfen Benzylamin geben beim Durchschütteln eine Lösung, aus der sich nach 12 Stunden eine gelbe, zähe Masse ausgeschieden hat. Bei Zusatz weniger Tropfen verdünnter Natronlauge und erneutem Durchschütteln sonderten sich unter gleichzeitigem Inlösengehen des harzigen Antheils feine Krystallnadeln ab, die, wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 174—175° zeigten. Sie sind schwer löslich in kaltem, etwas leichter löslich in heissem Alkohol, so gut wie unlöslich auch beim Erhitzen in Wasser, Aether und Ligroin.

0.1036 g Sbst.: 14.8 ccm N (15°, 752 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 15.91. Gef. N 16.55.

*Allylamid*, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(CO.NH.C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Scheidet sich aus der aus 20 Tropfen Ester, 2 ccm Wasser und 20 Tropfen Allylamin erhaltenen Lösung nach Zusatz des gleichen Volumens Wasser im Verlaufe von 2—3 Stdn. als Krystallpulver vom Schmp. 95—97° ab.

0.0856 g Sbst.: 17 ccm N (16°, 742 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 22.22. Gef. N 22.64.

*Diäthylamid*, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[CO.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Die unter Kühlung bereitete Mischung von 20 Tropfen Ester mit 20 Tropfen Diäthylamin hinterliess beim Eindunsten Krystalle des

Diäthylamids, das aus heissem Alkohol in kleinen Nadeln krystallisiert, die sich bei  $167^{\circ}$  unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aceton, noch schwerer in Chloroform, Ligroin und Benzol.

0.1357 g Sbst.: 23.3 ccm N ( $15^{\circ}$ , 756 mm).

$C_{12}H_{20}O_4N_4$ . Ber. N 19.72. Gef. N 20.00.

6. Fraction vom Sdp.  $188-190^{\circ}$  (11 mm, Badtemp.  $205-206^{\circ}$ ).

Verbindung  $C_{12}H_{15}O_8N = C_3O_2N(COOC_2H_5)_3$ .

Diese hochsiedende Verbindung bildet ein gelbliches Oel von schwachem, angenehmem Geruch.

0.1224 g Sbst.: 0.2139 g  $CO_2$ , 0.0589 g  $H_2O$ . — 0.1491 g Sbst.: 0.2605 g  $CO_2$ , 0.0701 g  $H_2O$ . — 0.1201 g Sbst.: 5.3 ccm N ( $17^{\circ}$ , 760 mm). — 0.1023 g Sbst.: 4.2 ccm N ( $17^{\circ}$ , 756 mm).

Kryoskop. Mol.-Gew. 0.1419 g Sbst. in 17.76 g Eisessig:  $0.110^{\circ}$  Depr.

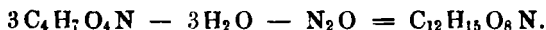
» 0.2764 g » » 17.76 g »  $0.204^{\circ}$  »

$C_{12}H_{15}O_8N$ .

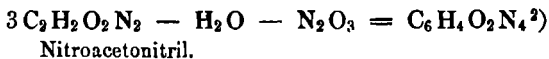
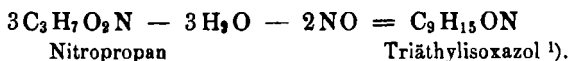
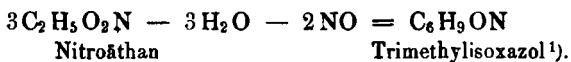
Ber. C 47.84, H 4.98, N 4.65, Mol.-Gew. 301.

Gef. » 47.66, 47.66, » 5.35, 5.22, » 5.12, 4.73, » 283, 297.

Die einfachste Annahme für ihre Entstehung ist, dass sie sich aus Nitroessigester nach folgender Gleichung gebildet habe:



Dadurch wird sie einigen anderen Körpern beigesellt, die sich gleichfalls durch Freiwerden von Stickstoffoxyden aus Nitroverbindungen gebildet haben, ihr also offenbar im Bildungsmechanismus nahestehen:



Sie lässt sich nicht, wie der Dicyanoxyddicarbonsäureester, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Glykocoll verwandeln. Statt dessen erhält man Ammoniak und Oxalsäure (keine Glykolsäure) und zwar die Oxalsäure lediglich als Einwirkungsproduct der heissen, concentrirten Salzsäure, wovon wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugten.

Wird das Oel mit concentrirtem Ammoniak durchgeschüttelt, so verwandelt es sich in ein in allen gebräuchlichen Mitteln auch in der Hitze so gut wie unlösliches weisses Pulver.

<sup>1)</sup> Dunstan und Goulding, Journ. Chem. Soc. 59, 410 (1891).

<sup>2)</sup> Scholl, diese Berichte 29, 2421 [1896].

0.1156 g Sbst.: 0.1326 g  $\text{CO}_2$ , 0.0390 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1295 g Sbst.: 32 cem N ( $17^\circ$ , 750 mm).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_4$  (Triamid). Ber. C 33.64, H 2.80, N 26.17.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  (Oxamid). » » 27.27, » 4.54, » 31.81.

Gef. » 31.28, » 3.75, » 28.29.

Die gefundenen Werthe stimmen mit den für ein Triamid  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_4$  berechneten, welches wir unter der Voraussetzung, dass die Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}$  ein Tricarbonsäureester sei, erwartet hatten, schlecht überein. Beim Erhitzen sublimirt das Product z. Th. unzersetzt, als ob ihm eine kleine Menge Oxamid beigemengt wäre, auch wird daraus beim Erhitzen mit 40-procentiger Natronlauge eine kleine Menge Oxalsäure gebildet. Durch die Annahme, dass in dem Producte etwas Oxamid enthalten sei, würde die Abweichung der Analysenzahlen von den für das Triamid  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_4$  berechneten Werthen erklärlich werden. Wir halten es daher, trotz dem unsicheren analytischen Befunde, für wahrscheinlich, dass das Product im Wesentlichen aus einem Triamid von der Formel  $\text{C}_3\text{O}_2\text{N}(\text{CONH}_2)_3$ , somit das Oel  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}$  aus einem Tricarbonsäureester  $\text{C}_3\text{O}_2\text{N}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$  bestehe. Durch diese Annahme wird die erwähnte Bildungsanalogie des Esters mit dem Trimethylisoxazol,  $\text{C}_3\text{NO}(\text{CH}_3)_3$ , aus Nitroäthan wesentlich verschärft, da sie nun in der Zusammensetzung der beiden Verbindungen einen gewissen Parallelismus findet.

#### 140. Richard Möhlau und Max Heinze: Zur Charakteristik der Amidoazoverbindungen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 27. März 1901.)

Paraamido- und Orthoamidoazo-Verbindungen zeigen bekanntlich in mancher Hinsicht nicht unerhebliche Verschiedenheiten, welche dazu geführt haben, für diese beiden Verbindungsgruppen eine abweichende Constitution in Erwägung zu ziehen.

Während nach den bisherigen Untersuchungen kein zwingender Grund vorliegt, die Paraamidoazokörper anders denn als Amidoverbindungen aufzufassen, hat man sich veranlasst gesehen, die Orthoamidoazokörper zu den tautomeren Verbindungen zu zählen<sup>1)</sup>, da sie ebensowohl als primäre Amine wie als Hydrazone von Orthochinonimiden zu reagiren vermögen. Die letztere Anschauung ist zuerst von Zincke<sup>2)</sup> ausgesprochen und experimentell begründet worden.

<sup>1)</sup> H. Goldschmidt, diese Berichte 23, 498 [1890].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 3132, 3142 [1885].