

486. Wilhelm Meister: Über die Konstitution der Methazonsäure ¹⁾.

(Eingegangen am 4. Juli 1907.)

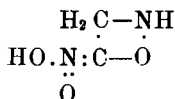
Die im hiesigen, damals unter Viktor Meyers Leitung stehenden Laboratorium 1876 von Frieese entdeckte Methazonsäure entsteht durch Einwirkung von Ätzalkalien auf Nitromethan. — Von verschiedenen Forschern wurden bisher folgende Tatsachen festgestellt:

Aus dem von Frieese ²⁾ gewonnenen Natriumsalz erhielt Lecco ³⁾ die sehr zersetzliche freie Säure, die ihrer Formel $C_2H_4N_2O_3$ gemäß als Anhydrisierungsprodukt zweier Molekel Nitromethan erscheint:

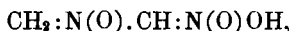


Kimich ⁴⁾ bestätigte durch die Analyse der mit Diazoniumlösungen aus dem Natriumsalz dargestellten Azophenyl- und der Azotolylverbindung die Formel $C_2H_4N_2O_3$ für die einfache Säure. Seine Bemühungen zur Konstitutionsaufklärung blieben ohne Erfolg, ebenso später diejenigen von O. W. Schultze ⁵⁾. — Erst W. R. Dunstan und Goulding ⁶⁾ gelang es, wichtige, wenn auch nicht abschließende Tatsachen festzustellen: Sie fanden, daß die Methazonsäure bei der Hydrolyse zerfällt in CO_2 , HCN , NH_2OH ⁷⁾, (HNO_3, NH_3) , $(HCOOH)$, bei der Oxydation unter vollständiger Zertrümmerung der Molekel in CO_2 , HCN und HNO_3 , bei der Reduktion in $HCOOH$, NH_3 (keine Spur $C_2H_5.NH_2$ oder $CH_3.NH_2$) und Harz.

Sie stellten (in Analogie zur Isoxazolbildung im Falle der Alkalibehandlung von Nitroäthan bezw. Nitropropan) die Formel



auf, der Scholl ⁸⁾ (ohne sich jedoch experimentell mit der Säure beschäftigt zu haben) ein neues Symbol,



gegenüberstellte, das den Zerfall in »monocarbonidische« Spaltstücke besser zu erklären schien, indes — wie sich aus dem Folgenden er-

¹⁾ Vergl. Dissert. Zürich 1905. ²⁾ Diese Berichte **9**, 394 [1876].

³⁾ Diese Berichte **9**, 705 [1876]. ⁴⁾ Diese Berichte **10**, 140 [1877].

⁵⁾ Diese Berichte **29**, 2288 [1896].

⁶⁾ Journ. Chem. Soc. Trans. **1900**, 1262.

⁷⁾ Hydroxylamin dürfte jedoch nur im Falle der Säurezersetzung wirklich nachgewiesen worden sein. Vergl. S. 3438, Anm. ¹⁾.

⁸⁾ Diese Berichte **34**, 862 [1901].

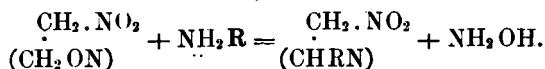
geben wird — die tatsächlichen Verhältnisse noch weniger zum Ausdruck bringt.

Als neue Tatsachen ergaben sich folgende:

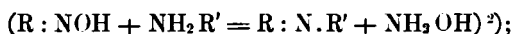
Die Methazonsäure erweist sich, was merkwürdigerweise nirgends (auch bei Scholl nicht) Erwähnung findet und die Dunstan-Gouldingsche Formel ausschließt, als primärer Nitrokörper (Nitrolsäure-Reaktion, Alkalilöslichkeit der Kimichschen Azoderivate); sie ist also vorläufig durch das Symbol $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2 \\ (\text{CH}_2\text{ON}) \end{matrix}$ wiederzugeben.

Da infolge des äußerst leicht erfolgenden hydrolytischen vollständigen Zerfalls der Säure eine Aufklärung ihrer Konstitution nicht zu erhoffen war, wurden Derivate derselben, die Produkte der Einwirkung von Methazonsäure auf primäre aromatische Hydrazine und Amine untersucht, und nun war es möglich, in den inneren Bau der interessanten Säure auf Grund zweier Reaktionen einen Einblick zu erhalten.

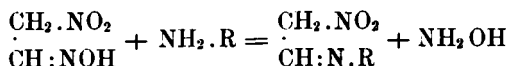
1. Die neuen Methazonsäure-Abkömmlinge zeigten die Anwesenheit der unveränderten primären Nitrogruppe, dagegen war der noch unaufgeklärte Rest (CH_2ON) angegriffen worden, indem an Stelle von H, O und N die Gruppe R.N getreten war; in der Reaktionsmutterlauge fand sich Hydroxylamin:



Ein derartiger Ersatz von NOH durch N.R') — die Scholl'sche Formel läßt einen solchen Verlauf überhaupt nicht zu — ist meines Wissens nur bei Oximen beobachtet worden



es ist daher die Bildung der neuen Verbindungen durch die Gleichung



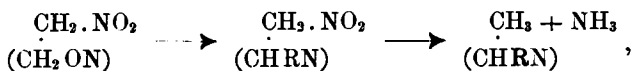
auszudrücken, d. h. zwischen den Endgliedern der Kette ($\text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ und $:\text{NOH}$) ist der noch übrig bleibende Kohlenstoff und Wasserstoff als CH-Gruppe einzufügen und zwar so, daß die Bildung einer C.C-Bindung in der Formel zum Ausdruck kommt.

¹⁾ Analog $\text{R} : \text{NH} + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{R}' = \text{R} : \text{N} \cdot \text{R}' + \text{NH}_3$.

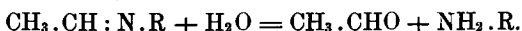
²⁾ F. Just, diese Berichte **19**, 1205 [1886]; Ciamician und Zanetti, diese Berichte **22**, 1969 [1889]; **23**, 1784 [1890]; eigener Versuch:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NOH} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} = \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} \\ + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \quad (\text{Schmp. } 156-157^\circ).$$

2. Blieb bei der Reaktion 1. der primäre Nitrokomplex unverändert, so wurde er bei der Reduktion der Kondensationsprodukte in Mitleidenschaft gezogen, indem die Nitrogruppe als NH_3 austrat:



während der Rest, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CHRN}) \end{array}$, durch Destillation mit Säure in die Aminbase $\text{NH}_2 \cdot \text{R}$ und Acetaldehyd übergeführt werden konnte, was nur möglich ist gemäß der Gleichung



Damit war für die Existenz der oben unter 1. angenommenen C.C-Bindung ein direkter Beweis erbracht und die Methazonsäure erkannt als $\begin{array}{c} \text{CH} : \text{NOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2 \end{array}$ bzw. (da die wäßrige Lösung derselben sauer reagiert und die Konowalowsche Nitronsäure-Reaktion¹⁾ zeigt, ferner, weil die Möglichkeit der Bildung eines konjugierten Systems gegeben ist) als $\begin{array}{c} \text{CH} : \text{NOH} \\ | \\ \text{CH} : \text{NOOH} \end{array}$, d. h. als β -Oximido-äthylidennitronsäure oder β -Isonitro-acetaldoxim.

Im Lichte dieser Formel sind die neuen Methazonsäurederivate aufzufassen als Kondensationsprodukte von primären Aminen mit β -Nitroacetaldehyd; sie bilden eine spezielle Klasse der Schiffischen Körper vom Typus: $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{R}$.

Das Charakteristikum dieser Verbindungen, die leichte Spaltbarkeit an der schwachen Stelle der Molekel, am Aminostickstoff, entspricht vollkommen dem Verhalten der Schiffischen Basen, dagegen tritt die sonst zur Erkennung letzterer wertvolle Reaktion der Anlagerung von Blausäure an die doppelte Bindung $\text{CH} : \text{N}$. im vorliegenden Falle — wie nach der Theorie von v. Miller und Plöchl²⁾ vorauszusehen war — wegen der stark negativen Belastung durch die Nitrogruppe nicht ein (negativer Versuch mit wäßriger und mit absoluter Blausäure).

Der Zerfall der Methazonsäure

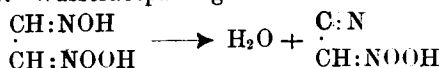
stimmt mit der neuen Formel vollkommen überein:

I. Die Spaltung durch Alkalien (Bildung von CO_2 , HCN , NH_3 , HNO_3) erfolgt in folgenden Phasen:

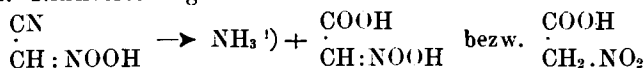
¹⁾ Diese Berichte **28**, 1850 [1895].

²⁾ Diese Berichte **25**, 2020 [1892]; **27**, 1281 [1894].

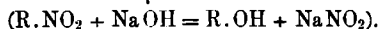
1. Wasserabspaltung:



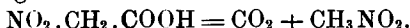
2. Nitrilverseifung:



Das Auftreten von Nitrat (und wahrscheinlich auch Nitrit) ist durch die Wirkung von Lauge auf Nitrokörper erklärlich:

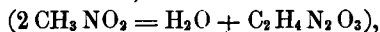


3. Zersetzung der in Phase 2. entstandenen Nitroessigsäure:



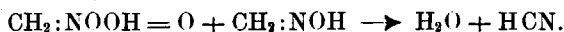
4. Unter den Bedingungen, die das frei werdende Nitromethan vorfindet, ist es nicht beständig:

a) Es geht unter dem Einfluß der Lauge Reaktion ein mit einer zweiten Molekel Nitromethan, liefert wieder Methazonsäure



und dieses Wechselspiel von Hydrolyse und Synthese dauert so lange, bis die letzte Molekel Methazonsäure zerfallen ist.

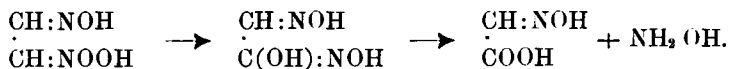
b) Als Nebenreaktion kann aus $\text{CH}_3\text{.NO}_2$ Formoxim entstehen, das dann in Wasser und Blausäure zerfällt:



II. Die Spaltung durch Säuren (Bildung von NH_2OH , CO_2 , HCN , HCOOH) läßt sich auf zwei Arten deuten, je nachdem die Nitro- oder die Oximidogruppe den Angriffspunkt der Molekel bildet.

a) Der Angriff erfolgt an der Nitrogruppe:

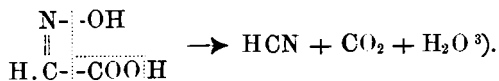
Spaltung der Säure als primären Nitrokörpers in Carbonsäure und NH_2OH ²⁾



¹⁾ Die Ammoniakabspaltung, die übrigens im Gegensatz zu einer Angabe von Dunstan und Goulding leicht erfolgt, erklären diese Autoren durch die Zersetzung von primär abgespaltenem NH_2OH . Beim Kochen einer alkalischen Natriummethazonatlösung mit Fehlingscher Flüssigkeit blieb jedoch jegliche Reduktionerscheinung aus, durch deren Eintreten eine, wenn auch vorübergehende Bildung von NH_2OH sich hätte markieren müssen. -- Dadurch wird die Oximformel der Methazonsäure keineswegs etwa ausgeschlossen, denn auch *o*- und *p*-Nitrobenzaldoxim und Benzaldoxim selbst z. B. zeigt gegen Fehlingsches Reagens keine Reduktionsfähigkeit.

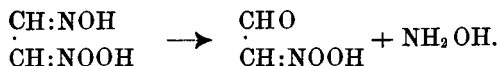
²⁾ V. Meyer, diese Berichte **8**, 29 [1875]; Ann d. Chem. **180**, 123; Bamberger und Rüst, diese Berichte **35**, 48 [1902].

Die Oximidoessigsäure nun zerfällt unter dem Einfluß des entstandenen mineralischen Hydroxylamins (wie die α -Oximidopropionsäure¹⁾ und das Oxim der Phenylglyoxylsäure²⁾ in CO_2 , H_2O und $\text{CH}_3\cdot\text{CN}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN}$) nach dem Schema



b) Der Angriff erfolgt an der Oximidogruppe:

1. Oximverseifung:

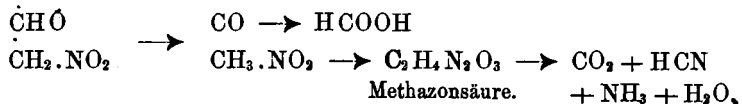


2. Zerfall des entstandenen Nitroacetaldehyds:

Eine Möglichkeit besteht in der intermediären Bildung von Oximidoessigsäure⁴⁾, die sofort nach a) zerfällt, eine andere darin, daß der Nitroaldehyd gespalten wird in $\text{CH}_3\cdot\text{NO}_2$ und CO bzw. HCOOH ⁵⁾, genau wie Nitroessigsäure in $\text{CH}_3\cdot\text{NO}_2$ und CO_2 .

Die neue Formel entspricht also den von Dunstan und Goulding festgestellten Tatsachen, und immer gelangt man trotz der C.C-Bindung zu »monocarbonidischen« Spaltstücken.

In derselben Weise findet der Zerfall der neuen Methazonsäurederivate statt. Sie werden gespalten in die Basenkomponente und Nitroacetaldehyd, der sofort weiter zerfällt durch Säure wie oben gemäß b) 2., durch Alkalien nach dem Schema:

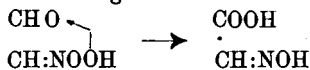


d. h. in Ameisensäure und die Spaltstücke der Methazonsäure.

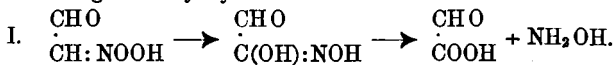
¹⁾ Hantzsch, diese Berichte **24**, 50 [1891]. ²⁾ ibid. S. 44.

³⁾ Cramer, diese Berichte **25**, 715 [1892].

⁴⁾ Direkte Sauerstoffwanderung



(analog der Reaktion Nitrobenzaldehyd \rightarrow Nitrosobenzoesäure) oder durch Vermittlung von Glyoxylsäure:



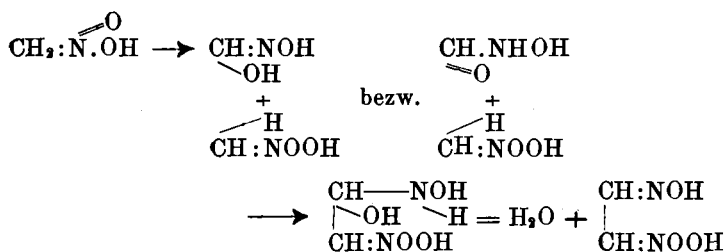
⁵⁾ Die Dunstan-Gouldingsche Hydrolyse des NH_4 -Methazonates ergab in der Tat eine geringe Menge Ameisensäure.

Ebenso läßt sich auch die

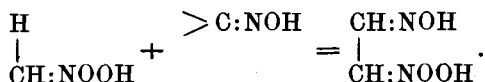
Bildung der Methazonsäure

aus zwei Mol Nitromethan mit der β -Oximidoäthylidennitronsäure-Formel leicht in Einklang bringen: Die Umwandlung des $\text{CH}_3\cdot\text{NO}_2$ erfolgt in alkalischer, stets alkalisch bleibender Lösung; es muß also die Isonitroform desselben in Reaktion treten. Zwei Möglichkeiten seien hier angeführt:

1. Möglichkeit: Es erfolgt zuerst teilweise Umlagerung der Methylennitronsäure in Formhydroxamsäure¹⁾ bzw. deren tautomere Form, den Hydroxylaminoformaldehyd, und dann Kondensation mit einer zweiten Molekel Nitronsäure (genau und unter gleichen Bedingungen wie bei Acetaldehyd unter Bildung von Nitroisopropylalkohol²⁾):



2. Möglichkeit: Wie nach Nef³⁾ aus Nitromethanquecksilber durch Wasserabspaltung Knallquecksilber entsteht, kann genau analog im vorliegenden Falle sich Knallnatrium bilden — auch Nef hält dies unter den bestehenden Bedingungen für möglich⁴⁾ — und dieses würde dann nach dem allgemeinen Schema der Knallsäure-Additionsreaktionen ein Mol $\text{CH}_3\text{:NOOH}$ an seine beiden ungesättigten Valenzen addieren:



Ein Versuch zur Bestätigung der Konstitution auf synthetischem Wege ($\text{J}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CH}\text{:NOH} + \text{AgNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CH}\text{:NOH}$) führte zu keinem sicheren Resultat, da nicht Nitroacetaldoxim selbst, sondern nur dessen Silbersalz zu gewinnen war, das zur Identifizierung mit Silbermethazonat nicht genügte, aber durch die Gleichheit seines

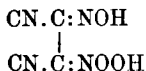
¹⁾ Bamberger und Rüst, diese Berichte 35, 48 [1902]. Es ist zwar nicht festgestellt, ob diese Umlagerung durch Laugenwirkung ebenso erfolgen kann, wie es für die Reaktion von Mineralsäuren bewiesen ist.

²⁾ Henry, Compt. rend. 120, 1265. ³⁾ Ann. d. Chem. 280, 275.

⁴⁾ ibid. S. 281.

Verhaltens gegen Licht- und Wärmewirkung die Identität sehr wahrscheinlich machte.

Ob die von Scholl¹⁾ durch Behandlung von Jodacetonitril mit AgNO_2 erhaltene und mit der Formel $\text{CN} \cdot \text{CH} : \text{N}(\text{O}) \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{N}(\text{O})\text{OH}$ bedachte »Dicyanmethazonsäure« nun das der neuen Formel entsprechende Symbol



erhalten soll, bleibt noch unentschieden. — Es ist jedoch trotz der Spaltung derselben in NH_2OH , NH_3 und Oxalsäure durchaus im Bereich der Möglichkeit; denn daß unter den Spaltprodukten kein Körper mit einer Vierkohlenstoffkette, sondern Oxalsäure auftritt, ist hier ebenso wenig verwunderlich wie die Abspaltung von Oxalsäure bei der Zersetzung von Nitroweinsäure, mit der die neue Formel die »Dicyanmethazonsäure« in nahe Beziehung bringt. — Sollte jedoch trotzdem die Verbindung anders zu formulieren sein, so ist da-

mit keineswegs etwa ein Beweis gegen das Schema $\begin{array}{c} \text{CH} : \text{NOH} \\ \text{CH} : \text{NOOH} \end{array}$ der einfachen Säure erbracht; denn die »Dicyanmethazonsäure« entsteht unter total anderen Bedingungen; als die Methazonsäure selbst, nämlich in ätherischer, nicht, wie diese, in stets alkalischer Lösung.

Experimentelles.

Darstellung von Natrium-methazonat.

5 g Natronlauge wurden in 10 ccm Wasser gelöst in einem weit-halsigen Kölbchen; drei Bohrungen des Stopfens dienten zur Aufnahme eines Kühlrohres, eines Tropftrichters und eines in die Flüssigkeit tauchenden Thermometers. Zu der kalten Lauge wurden allmählich unter beständigem Umschwenken der Flüssigkeit 5 g²⁾ Nitromethan zugetropft. Es schieden sich weiße Flocken von Nitromethannatrium ab, die Lösung färbte sich schwach gelb, die Temperatur stieg, wurde jedoch durch Wasserkühlung auf 30° gehalten, bis die Hälfte des Nitromethans zugegeben war. Durch Steigenlassen der Temperatur bis 50° verflüssigte sich nun der Krystallbrei allmählich zu einer fleischroten Lösung des Natriummethazonats. Während des nunmehrigen Zutropfens des übrigen $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$ wurde die Temperatur auf 40—45° (nicht höher als 50°) gehalten. Nachdem alle Substanz zugegeben war, und die Temperatur zu sinken begann, wurde die nun schwach blutrote, klare Flüssigkeit zur Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbade noch während ca. 3 Minuten auf 55° erwärmt.

¹⁾ Diese Berichte **29**, 2415 [1896]; **34**, 862 [1901].

²⁾ In derselben Weise lassen sich auch größere Mengen $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$ kondensieren.

Außer den durch die früheren Arbeiten bekannten Eigenschaften der Methazonsäure (die aus der angesäuerten Lösung ihres Natriumsalzes durch Ausäthern gewonnen wird), ist noch anzuführen: Die wäßrige Lösung der auf Lackmus stark sauer reagierenden, auf der Haut charakteristische rote Flecken erzeugenden Säure gibt deutlich die V. Meyersche Nitrolsäure-Reaktion, mit Eisenchlorid (zwar nicht ganz typisch, indem die Färbung nicht in Äther übergeht) die Konowalowsche Reaktion¹⁾, mit *p*-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat allmählich einen gelben, flockigen Niederschlag des unten zu erwähnenden *p*-Nitrophenylhydrazons, mit Silbernitrat ein in der Kälte langsam, beim Erhitzen sofort sich schwärzendes, ammoniakalische Silberlösung reduzierendes Silbersalz, das beim trocknen Erhitzen unter Ausstoßung weißer, die Nasenschleimhäute reizender Nebel verpufft.

Versuch einer synthetischen Darstellung von Methazonsäure.

Der nach der gewöhnlichen Methode nicht oximierbare β -Chloracetaldehyd²⁾ wurde in sein Oxim übergeführt durch zwölfstündiges Stehenlassen und nachheriges noch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade mit 4 Mol salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser. Das Reaktionsprodukt wurde alsdann in wenig Wasser gelöst, das ungelöst bleibende gelbe Öl, das Oxim, in Äther aufgenommen. Durch Erhitzen im Vakuum bis auf 60° wurde es von unverändertem Aldehyd befreit. — Das β -Chloracetaldoxim ist ein äußerst stechend riechendes, die Nasenschleimhäute intensiv angreifendes, zu Tränen reizendes Öl, das infolge seiner großen Zersetzlichkeit keiner Reinigung zugänglich ist; bei der Destillation im 10-mm-Vakuum³⁾ tritt vollständige Zersetzung ein. — Durch kurzes Erwärmen mit einer absolut-methylalkoholischen Lösung von Jodnatrium ließ sich das noch zersetzlichere Jodacetaldoxim daraus gewinnen.

Wurde β -Jodacetaldoxim direkt mit Silbernitrit vermischt, so erwärmte sich die Masse fast augenblicklich und zischte auf unter Ausstoßung eines Rauches von stechendem Geruch (s. o. Silbermethazonat). Auch durch Beimengen von Quarzsand konnte die stürmische Reaktion nicht hinreichend gemäßigt werden; wurde gut gekühlt, so trat sie überhaupt nicht ein. Daher wurde eine ätherische Lösung des Oxims zu einer Mischung von zwei Teilen Quarzsand und einem Teil Silbernitrit gefügt, langsam im Dunkeln eindunsten gelassen und die nun braun gefärbte Masse mit Wasser angerührt. Der Sand setzte sich schnell ab, während leichtere, schmutzige Flocken länger in Suspension blieben. Eine Probe dieser Suspension wurde

¹⁾ Diese Berichte 28, 1850 [1895].

²⁾ Dargestellt nach Natterer, Monatsh. für Chem. 3, 447.

³⁾ Vielleicht ist sie im absoluten Vakuum möglich.

im Reagensglas für sich erhitzt; sofort trat Schwärzung und Abscheidung von Silber ein. Eine andere mit Ammoniak behandelte, filtrierte Probe trübte sich desgleichen augenblicklich beim Erwärmen und schied Silber aus. — Es schien demnach nicht Nitroacetaldoxim, sondern dessen Silbersalz entstanden zu sein. Die Reduktionsfähigkeit desselben, wie die Zersetzung unter Ausstoßung weißer, die Nasenschleimhaut eigenartig reizender Nebel wies aber mit großer Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß dieses Salz mit Silbermethazonat identisch ist¹⁾.

Einwirkung von Methazonsäure auf aromatische Amine und Hydrazine.

a) Methazonsäure und Phenylhydrazin.

β -Nitroacetaldehyd-phenylhydrazon²⁾, $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Die nach der (S. 3441) angeführten Methode erhaltene Lösung von Natriummethazonat wurde unter Kühlung mit $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure eben angesäuert und mit einer filtrierten Lösung von 5 g Phenylhydrazin in 150 ccm Wasser und 50 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure versetzt. Auf Zusatz von noch zwölf Tropfen rauchender Salzsäure trat bald Trübung auf, dann eine krystalline Ausscheidung. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur (17—18°) war das ganze Gefäß mit einem dicken Brei von hellbräunlichen, großen, glasglänzenden Krystallblättern angefüllt. Sie wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen, mit der nach einer halben Stunde noch erfolgenden Abscheidung vereint, auf Ton getrocknet und offen, nicht in geschlossenem Gefäß, im Freien bei etwa 0°, vor Licht geschützt aufbewahrt. Wurde die Substanz nämlich in einen geschlossenen Raum (Präparatenglas oder Exsiccator) gebracht, so nahm sie bald immer dunklere Farbe an und war oft nach wenigen Stunden schon vollständig zu einer schwarzen, kohligen Masse zersetzt. — Ausbeute 4—4.5 g, Schmp. 73°.

Reinigung: Der Körper ist durch Krystallisation aus Petroläther zu reinigen; es gelingt jedoch nicht, ihn in größeren Mengen auf einmal umzukrystallisieren, weil, trotz beständiger Bewegung der

¹⁾ Eine Isolierung der freien Methazonsäure aus demselben war leider unmöglich wegen dessen schneller Zersetzung unter Selbstreduktion und weil beim Ansäuern aus dem Silbernitrit entstehende salpetrige Säure zersetzend einwirkt.

²⁾ Vergl. das Isomere: V. Meyer und Ambühl, diese Berichte 8, 751 und 1073 [1875]; Bamberger, diese Berichte 31, 2629 [1899].

Lösungsflüssigkeit, ein Teil — oft beinahe alles — zusammensintert, bis die Flüssigkeit zum Sieden gebracht wird, und meist zu einer schwarz-braunen Masse schmilzt. Es ist vielmehr notwendig, um ein reines Produkt zu bekommen und zur Vermeidung allzu großer Verluste, nur ganz kleine Portionen von 0.1 bis höchstens 0.2 g mit niedrig siedendem Petroläther unter fortwährendem Umschwenken der Flüssigkeit, so daß die Substanz möglichst wenig den erwärmten Boden des Gefäßes berührt, und in möglichst kurzer Zeit am Rückflußkühler zu lösen, durch ein warm gehaltenes Filter zu filtrieren, schnell abzukühlen und das ausgeschiedene, fast weiße Produkt abzusaugen.

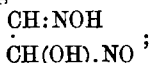
Eigenschaften und Reaktionen: Der reine Körper zeigt den konstanten Schmp. 74—74.5°¹⁾; er bildet weiße, glänzende Blättchen. Die Zersetzung beruht jedenfalls auf einer Abspaltung nitroser Gase (Geruch!), die durch beständigen Luftzug oder durch Absaugen zu entfernen sind.

Der Körper ist löslich in Ätzlauge²⁾, langsamer in Ammoniak und Soda, mit goldgelber Farbe; beim Stehen tritt Trübung ein; mit Säure fällt ein schmutziger Niederschlag³⁾. Die alkoholisch-wäßrige Lösung reagiert sauer auf Lackmus; sie reduziert Silberlösung in der Kälte, Fehlingsche Lösung ebenso nach langem Stehen, in der Hitze sofort. — Die V. Meyersche Nitrolsäure-Reaktion tritt sehr deutlich ein. — Die neutrale Lösung des Natriumsalzes ergab mit Schwermetallsalzen gefärbte Niederschläge, mit Ag: grünlich graue, momentan schwarz werdende Flocken, mit Fe^{III}: einen feinen, blut-roten Niederschlag, momentan braun, dann schwarz werdend, sich zu dicken Flocken zusammenballend, vollständig in Äther löslich mit schöner, hochroter Farbe⁴⁾.

¹⁾ Alle Schmelzpunktsangaben sind bezogen auf Zincke-Thermometer.

²⁾ Betreffend Löslichkeit in organischen Solventien vergl. Dissert.

³⁾ Eine interessante Erscheinung tritt ein beim Digerieren der Substanz mit verdünnter Säure; diese nimmt vorübergehend grüne bis grünblaue Farbe an, die auf analoge Umlagerungsverhältnisse zurückzuführen sein dürfte, wie die Blaufärbung, die von Nef (Ann. d. Chem. **280**, 267) und später wieder von Bamberger und Rüst (diese Berichte **35**, 45 [1902]) beobachtet wurde beim Ansäuern einer Lösung von äthylidennitronsaurem Natrium, nämlich auf die wahrscheinliche Umlagerung in einen labilen Nitrosoalkohol, hier



s. auch Bamberger und Scheutz (diese Berichte **34**, 2031 [1901] Fußnote), Über Oxydation von Acetaldoxim.

⁴⁾ Nitronsäure-Reaktion von Konowalow, diese Berichte **28**, 1850 [1895].

0.0949 g Sbst.: 0.1865 g CO₂, 0.0440 g H₂O. — 0.1284 g Sbst.: 0.2515 g CO₂, 0.0580 g H₂O. — 0.1004 g Sbst.: 21.30 ccm N (17°, 728 mm).

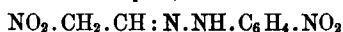
C₈H₉N₃O₂. Ber. C 53.63, H 5.03, N 23.46.
Gef. » 53.60, 53.42, » 5.19, 5.06, » 23.52.

Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch in Benzol nach Beckmann).

Angewandte Substanz	0.1048 g	0.2303 g	0.2837 g
Lösungsmittel	15.87 »	15.87 »	15.87 »
Gefrierpunkterniedrigung . . .	0.192°	0.413°	0.507°
Mol.-Gew. gefunden	172.0	175.7	176.3
. » ber. für C ₈ H ₉ N ₃ O ₂ .	179.		

Aus der beim Erhitzen dunkel und trübe werdenden Mutterlauge destillierte im Dampfstrom Diazobenzolimid (C₆H₅N₃)¹⁾ über (Schmelzpunkt des *p*-Nitroderivats 70—71°). Im Destillationsrückstand war außer Phenylhydrazin Anilin und in ganz geringer Menge Ammoniak nachweisbar. — Reduktionsversuche blieben ohne bestimmtes Resultat.

Die Verbindung aus Methazonsäure und *p*-Nitrophenylhydrazin wurde nur im kleinen dargestellt, indem zur eben sauren Methazonsäurelösung eine mit wenig überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin gefügt wurde. Nach kurzem Erwärmen wurde gekühlt, wobei sich schöne, gelbe Flocken abschieden vom Zersetzungspunkt 134°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform — daraus mit Petroläther in Form voluminöser, orangebrauner Flocken fällbar — 141—142°. In Alkalien löst er sich mit intensiv violetter Färbung; diese Färbung beweist die Nitrophenylhydrazonnatur des Körpers, dem zweifellos die Formel



zukommt.

b) Methazonsäure und primäre aromatische Amine.

I. Methazonsäure und *p*-Chloranilin.

β -Nitroäthyliden-*p*-chlor-anil, NO₂·CH₂·CH:N·C₆H₄·Cl.

Eine angesäuerte Lösung von Methazonsäure, entsprechend 5 g CH₃·NO₂, wurde versetzt mit einer filtrierten Lösung von 5.1 g *p*-Chloranilin in 150 ccm Wasser und 20 ccm ²/₁-n. Salzsäure. Die Mischung der beiden Flüssigkeiten soll nun Kongopapier eben noch nicht bläuen. Als bald trübte sich die Lösung, dann schieden sich dicke, gelbe Flocken, einen steifen Brei bildend, ab. Nach zwölfstündigem Stehen wurde filtriert: R, F. Der Rückstand R, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet (G = 6.2 g), war nach einmaligem Krystal-

¹⁾ Zweifellos durch Einwirkung salpetriger Säure auf sich absaltendes Phenylhydrazin erzeugt.

lisieren aus Ligroin rein: kanariengelbe, warzige, mikroskopische Kryställchen vom Zersetzungspunkt ca. 165° (innerhalb der Grenzen 162 — 167° je nach der Erhitzungsart, Bad 155° , sintert 158°).

Die Substanz löst sich in Ätzlauge¹⁾ glatt mit orangegelber Farbe. Beim Kochen erfolgt Hydrolyse. Aus der alkalischen Lösung fällt Säure (auch Kohlensäure) den Körper unverändert wieder aus. — In wäßriger Acetonlösung²⁾ gibt er die V. Meyersche Nitrolsäurereaktion. — Die neutrale Lösung des Alkalisalzes erzeugt mit Schwermetallsalzen gefärbte Niederschläge (die ammoniakalische Lösung des Silbersalzes scheidet beim Erwärmen Silber ab).

0.1206 g Subst.: 0.2127 g CO_2 , 0.0398 g H_2O . — 0.1048 g Subst.: 13.40 ccm N (13° , 724 mm). — 0.1590 g Subst.: 0.1133 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. C 48.34, H 3.52, N 14.10, Cl 17.85.

Gef. » 48.10, » 3.70, » 14.37, » 17.62.

Molekulargewichts-Bestimmung (ebullioskopisch in Aceton nach Lehner³⁾).

Angewandte Substanz	0.3708 g	0.4829 g	0.5406 g
Lösungsmittel	9.70 »	11.49 »	13.98 »
Siedepunkterhöhung	0.335 ^o	0.375 ^o	0.345 ^o
Mol.-Gew. gefunden	190.6	187.2	187.2
» ber. für $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$	198.6.		

Das Filtrat F reagiert sauer gegen Lackmus (noch nicht gegen Kongo). Es reduziert Fehlingsche Lösung intensiv schon in der Kälte. Der reduzierend wirkende Körper wurde durch Überführung in Benzhydroxamsäure nach Bamberger⁴⁾ als Hydroxylamin erkannt, jedoch war die mit Ferrichlorid erzeugte Färbung nicht sehr intensiv wegen der Gegenwart von Chloranilin; ein Überschuß dieses Körpers verhindert (wohl wegen Bildung von Benzoylchloranilin) die Reaktion. Wurden die Versuchsbedingungen jedoch so getroffen, daß durch Anwendung einer ungenügenden Menge Chloranilin dieses von der Methazonsäure ganz aufgebraucht wurde, so trat die Bambergersche Hydroxylaminprobe äußerst deutlich ein. — Nach längerem Stehen schied sich aus der Lösung noch eine zweite, noch nicht untersuchte Substanz ab⁵⁾.

¹⁾ Betreffend Löslichkeit in organischen Solventien vergl. Dissert.

²⁾ In wäßriger Lösung kann die Reaktion merkwürdigerweise nicht (oder nur undeutlich) ausgeführt werden, wohl wegen durchgreifender Hydrolyse des Produktes, und weil die salpetrige Säure auf den beim Ansäuern sofort ausfallenden Körper nicht einwirken kann.

³⁾ Diese Berichte 36, 1105 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte 32, 1805 [1899]. ⁵⁾ Vergl. Dissert. S. 86.

II. Methazonsäure und *p*-Nitrانilin.

β -Nitroäthyliden-*p*-nitranil, $\text{NO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$.

In genau gleicher Weise wurde aus Methazonsäure und *p*-Nitrانilin¹⁾ ein analoger Körper in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten. Er wurde aus Chloroform (unter Anwendung einer Kältemischung), dann aus Benzol zur Konstanz umkrystallisiert: Zersetzungspunkt ca. 183° (je nach dem Erhitzen innerhalb der Grenzen 180 — 185° , Bad 175°); aus Chloroform feine, lange, prachtvoll schimmernde, gelbe Nadelchen, aus Benzol krystalline, citronengelbe Flocken.

Er löst sich in Ätzlauge²⁾ glatt mit tief orangeroter Farbe; bald, schon in der Kälte, erfolgt Hydrolyse (Abscheidung von Nitrانilin). Säure fällt aus der noch nicht zersetzten alkalischen Lösung die Substanz unverändert wieder aus. Durch Kochen mit Säure erfolgt Spaltung im selben Sinne wie mit Lauge. — In wäßriger Acetonlösung³⁾ gibt die Verbindung die V. Meyersche Nitrolsäurereaktion. Die neutrale Alkalisalzlösung erzeugt mit Schwermetallsalzen charakteristisch gefärbte Niederschläge. — Die Substanz hält äußerst zähe ihr Lösungsmittel (CHCl_3 , C_6H_6) zurück; sie verliert es erst nach monatelangem Absaugen mit einer starken Vakuumpumpe.

0.1183 g Sbst.: 0.1989 g CO_2 , 0.0366 g H_2O . — 0.1080 g Sbst.: 19.90 ccm N (15.5° , 717 mm).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$. Ber. C 45.93, H 3.35, N 20.10.

Gef. » 45.85, » 3.47, » 20.29.

Das Filtrat zeigt intensives Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung; Nachweis von Hydroxylamin durch Überführung in Benzhydroxamsäure typisch.

III. Methazonsäure und Anilin.

β -Nitroäthyliden-anil, $\text{NO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Eine 15 g Nitromethan entsprechende Lösung von Methazonsäure (eben sauer) wurde versetzt mit einer Lösung von 15.5 g Anilinchlorhydrat in 200 ccm Wasser. Als bald trübte sich die Flüssigkeit milchig und schied dann schön kanariengelbe Flocken ab, die nach einer halben Stunde abfiltriert wurden, um sie nicht zu lange mit der Säure in Berührung zu lassen. Nach einer weiteren halben Stunde

¹⁾ Das Nitrانilin wurde in Reaktion gebracht, indem es mit so viel Schwefelsäure versetzt wurde, daß es eben noch in Lösung blieb; ein Überschuß von Säure wurde durch Zusatz von Natronlauge aufgehoben.

²⁾ Betreffend Löslichkeit in organischen Solvenzien vergl. Dissert.

³⁾ Vergl. S. 3446 Anm. 2).

wurde eine kleinere zweite Fraktion derselben Substanz gewonnen; mit der ersten vereinigt 3.3 g; (R, F).

Rückstand R wurde in wenig heißem Benzol gelöst, rasch gekühlt, mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt, schnell filtriert und mit noch mehr Petroläther versetzt. Aus der so entstehenden Milch schossen beim Stehen radial von einem Punkt ausgehende, zu Büschelchen vereinigte, goldgelbe, lange Nadeln an vom konstanten Schmp. 94—95° (sintert 90°, Vorbad 80°, Schmelze nicht klar).

Sie lösen sich in Ätzlauge¹⁾ glatt mit orangegelber Farbe (auf Zusatz von Säure wieder ausfallend). Beim Erwärmen zersetzt sich die alkalische Lösung unter Abscheidung von Anilin; verdünnte Säure wirkt im selben Sinne zersetzend. — In wäßriger Acetonlösung²⁾ gibt die Verbindung die V. Meyersche Nitrolsäurereaktion. Die neutrale Lösung des Alkalisalzes erzeugt mit Schwermetallsalzen gefärbte Fällungen.

0.1242 g Sbst.: 0.2661 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1471 g Sbst.: 22.60 ccm N (15°, 733 mm).

C₉H₈N₂O₂. Ber. C 58.54, H 4.88, N 17.07.

Gef. » 58.43, » 4.96, » 17.34.

Im Filtrat F, das Fehlingsche Lösung reduzierte, wurde wie oben Hydroxylamin nachgewiesen. — Bei längerem Stehen schied sich daraus noch eine von der vorigen durchaus verschiedene, unaufgeklärte Substanz ab. Wurde in stark mineral-saurer Lösung gearbeitet, so ließ sich noch eine dritte, auch noch nicht identifizierte Verbindung gewinnen³⁾.

Hydrolyse von β -Nitroäthyliden-*p*-chloranil⁴⁾.

1. Bei der Zersetzung durch Lauge entstanden und wurden nachgewiesen *p*-Chloranilin, Ammoniak, Blausäure, Ameisensäure, Methazonsäure, Kohlensäure.

2. Bei der Zersetzung durch Säure entstehen *p*-Chloranilin, Hydroxylamin⁵⁾, Kohlensäure, Blausäure, Ameisensäure.

Reduktion von β -Nitroäthyliden-anil.

Die Reduktion muß in neutraler Lösung vorgenommen werden, weil sowohl durch Lauge wie durch Säure durchgreifende Hydrolyse eintritt.

¹⁾ Betreffend Löslichkeit in organischen Medien vergl. Dissert.

²⁾ Vergl. S. 3446 Anm. ³⁾ Vergl. Dissert. S. 76—79.

⁴⁾ Näheres vergl. Dissert. S. 88—92.

⁵⁾ Der Nachweis von NH₂OH ist von Wichtigkeit für die Beurteilung der Frage nach der Klasse des hydrolysierten Nitroprodukts (primär!).

1 g fast reines β -Nitroäthyliden-anil wurde in 250 ccm Äther gelöst und mit Aluminiumamalgam (bereitet aus 1 g Aluminium) versetzt. Nun wurde auf dem Wasserbade am Rückfluß zum Sieden erhitzt, während von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser zugefügt wurden. — Die anfangs dunkler, gelbbraun werdende Lösung verblaßte allmählich wieder; aus dem Kühler entwich Ammoniak (frei von Methylamin und Äthylamin). Nach vierstündigem Erhitzen wurde noch etwas Amalgam zugefügt, über Nacht stehen gelassen und nun noch unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser erwärmt, bis der Äther vollkommen farblos geworden war. Jetzt wurde vom Aluminiumhydroxyd abgesaugt. Der Äther hinterließ 0.84 g schwach aromatisch riechendes, dickes, nicht erstarrendes, hellgelbes Öl. Hydrolyse war nicht eingetreten (keine Anilinreaktion); erst beim Destillieren mit Lauge ging mit den Wasserdämpfen Anilin über. Beim Kochen mit Säure trat ein eigenartiger Geruch auf; das saure Destillat reduzierte Fehlingsche Lösung intensiv (dabei schied sich zugleich auch ein gelbbraunes, öliges Harz aus, vom selben charakteristischen Geruch wie Aldehydharz). — Eine Reinigung des Öles — monomolekulares Äthyliden-anil¹⁾ — war unmöglich; es wurde mit 30 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure destilliert. Das Destillat wurde aufgefangen in einer Lösung von 1 g *p*-Nitrophenylhydrazin in wenig Wasser und einigen Tropfen Salzsäure. Das aus dem Destillationsgefäß entweichende Gas — Acetaldehyd — erzeugte sofort einen voluminösen, flockigen, orangegelben Niederschlag, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Ligroin den konstanten Schmp. 128–129° und bei direktem Vergleich alle übrigen Eigenschaften von Acetaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon zeigte.

0.0922 g Sbst.: 19.30 ccm N (15°, 728 mm).

$C_8H_9N_3O_2$. Ber. N 23.46. Gef. N 23.42.

Vorliegende, im Sommer 1905 abgeschlossene Untersuchungen wurden ausgeführt auf Veranlassung und zum Teil noch unter persönlicher Leitung von Hrn. Prof. Dr. E. Bamberger. — Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen innigsten und bleibenden Dank auszusprechen für das stete Interesse und die reiche Anregung und aufopfernde Hilfe, die er mir jederzeit, selbst während seiner Krankheit, nach Möglichkeit zuteil werden ließ.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidg. Polytechnikums, Juni 1907.

¹⁾ Eckstein, diese Berichte 25, 2032 [1892].