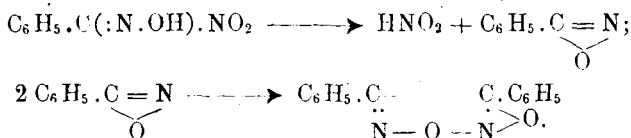


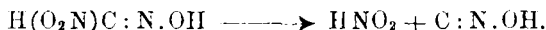
120. Heinrich Wieland: Zur Kenntnis der Nitriloxys (II)<sup>1)</sup>.<sup>1)</sup> Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 22. Februar 1909.)

Bei der spontanen Zersetzung der Nitrolsäuren werden neben salpetriger Säure die unbeständigen Nitriloxys gebildet, die sich zu disubstituierten Furoxanen (»Glyoximperoxyden«) polymerisieren, z. B.



Die Methylnitrolsäure sollte im Gange dieser Reaktion das noch unbekannte Furoxan selbst geben, zerfällt aber nach einer vor zwei Jahren<sup>2)</sup> mitgeteilten Beobachtung in salpetrige Säure und Knallsäure



Von dieser Reaktion, die in schwach saurer Lösung vor sich geht, unterscheidet sich der Zerfall der Methylnitrolsäure in wäßriger Lösung. Dampft man auf dem Wasserbad ein, so bleibt nach starker vorhergegangener Gasentwicklung reiner Harnstoff zurück. Die merkwürdige Umwandlung



erklärt sich in der Weise, daß zuerst auch hier salpetrige Säure abgespalten, dann der Rest CNOH zu Cyansäure isomerisiert und aus dieser in bekannter Reaktion  $2\text{O}:\text{C}:\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + \text{CO}_2$  Harnstoff gebildet wird. Recht glatt verläuft diese Spaltung der Methylnitrolsäure durch Ammoniak.

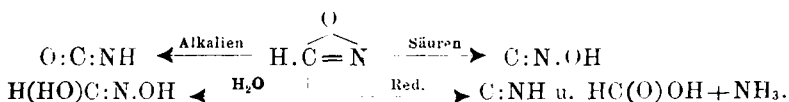
Die nach zwei Richtungen gehende Veränderung der Methylnitrolsäure — jeweils unter Abspaltung von  $\text{HNO}_2$  — legte die Vermutung nahe, es möchte auch hier zuerst das Nitriloxys entstehen, das sich dann unter dem Einfluß des Mediums entweder zur Knallsäure oder zur Cyansäure umlagere. In der Tat ist es denn auch möglich gewesen, diese Annahme zu beweisen und das Formonitriloxys,  $\text{H}\cdot\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \end{array} \text{N}$ , wenn auch nicht in monomolekularer Form, zu

isolieren. Gibt man nämlich unter starker Kühlung zu einer wäßrigen Lösung von Methylnitrolsäure die berechnete Menge Soda, so entfärbt

<sup>1)</sup> I. Mitteilung, diese Berichte 40, 1667 [1907].<sup>2)</sup> Diese Berichte 40, 418 [1907].

sich fast sofort die im ersten Augenblick entstehende orangefarbene Salzlösung, und gleichzeitig wird ein äußerst zersetzlicher Körper ausgeschieden, der die Zusammensetzung  $\text{CNOH}$  besitzt.

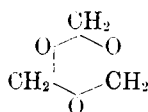
Diese Verbindung zeigt nun ausgeprägt die Reaktionen jenes hypothetischen Zwischenprodukts, des Formonitriloxys. Durch Alkalien geht sie sofort in Salze der Cyansäure, durch Ammoniak in Harnstoff, durch Anilin in Phenyl-harnstoff über; Säuren spalten leicht in Ameisensäure und Hydroxylamin, die Spaltstücke der Knallsäure. Ja, es konnte der direkte Übergang in Knallsäure bei vorsichtiger Einwirkung von Salzsäure mit aller Schärfe festgestellt werden, indem sich Formylchloridoxim,  $\text{H(Cl)C:N.OH}$ , das bekannte Additionsprodukt von Chlorwasserstoff an Knallsäure, isolieren ließ aus ihm wurde durch einfache Umsetzung mit Silbernitrat Knallsilber selbst gewonnen. Die nahen Beziehungen der neuen Verbindung zur Knallsäure verraten sich weiterhin in ihrer starken Explosivität, die das Arbeiten mit der trocknen Substanz recht gefährlich und unangenehm macht. Da ferner die Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure zu Ameisensäure und Ammoniak, mit Aluminiumamalgam fast glatt zu Blausäure führt, da schließlich die Veränderung durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zum großen Teil Formhydroxamsäure liefert, so liegt klar und deutlich ein Körper von der Reaktionsweise des Formonitriloxys vor.



Die physikalische Natur der Verbindung, ihre geringe Löslichkeit, der feste Aggregatzustand, zeigen nun an, daß es sich nicht um das einfache Formonitriloxyd handeln kann, sondern daß offenbar ein polymeres System vorliegt, in das sich die so unbeständige monomere Form unter den günstigen, indifferenten Bedingungen ihrer Entstehung retten konnte. In dieser Tendenz zur Polymerisation übertrifft also das Formonitriloxyd noch die beiden anderen Isomeren, die Cyansäure und Knallsäure, die ja ihrerseits auch äußerst leicht zu größeren Molekülkomplexen zusammentreten. Eine Kohlenstoffsynthese, wie sie von der Knallsäure aus zu Derivaten der Malonsäure führt, ist beim polymeren Formonitriloxyd ausgeschlossen; sein Habitus und seine Reaktionen leiten weit mehr zum Trioxymethylen, Trithioformaldehyd, oder auch zur polymeren Cyansäure, zum Cyamelid, für das Hantzsch<sup>1)</sup> vor einigen Jahren eine den erstgenannten Verbindungen entsprechende Konstitution in Vorschlag gebracht hat. erinnert man sich weiter

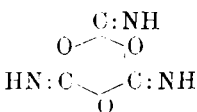
<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1013 [1905].

der nahen Beziehungen zwischen Cyansäure und Cyanursäure, so wird man dazu gedrängt, auch für den vorliegenden Fall im Zusammen-treten dreier Moleküle zu dem anscheinend am stärksten abgesättigten Sechsring die Lösung der Konstitutionsfrage zu finden, und der Verbindung, die ich der Kürze wegen als Trifulmin bezeichnen möchte, die der Cyanursäure entsprechende Struktur zu geben; aus ihr entwickeln sich alle Umsetzungen leicht und zwanglos.



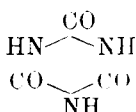
I.

Trioxymethylen



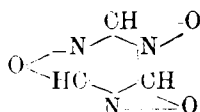
II.

Cyanamid



III.

Cyanursäure



IV.

Trifulmin.

Es lag in dieser Formel die verlockende Aussicht, durch Reduktion des Trifulmins den lange gesuchten Tricyanwasserstoff unter Wegnahme der drei Sauerstoffatome zu erhalten. Wenn dies trotz zahlreicher Versuche nicht gelang und nur die erwähnten Reduktionsprodukte zu fassen waren, so wird man diesen Mißerfolg nicht als Einwand gegen die angenommene Struktur ins Feld führen dürfen, sondern man wird verstehen, daß bei einem räumlich und energetisch derart gespannten System der erste Anstoß einer Reaktion den Zusammenhalt der einzelnen Moleküle aufheben wird.

## 2. Kapitel. Tri-benzonitriloxyd.

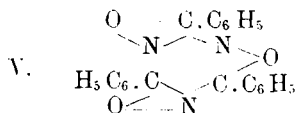
Die bisher behandelte Reaktion der Methylnitrolsäure gilt für die ganze Reihe der Nitrolsäuren. Ihre Alkalisalze zerfallen in Lösung mehr oder minder rasch in Nitrit und polymere Nitriloxys, die ihrer Natur und ihren Reaktionen nach als Homologe in die Gruppe der eben beschriebenen Muttersubstanz gehören. Ich habe mich von der Gültigkeit der Reaktion an der Essigesternitrolsäure,  $\text{O}_2\text{N} \cdot (\text{HO} \cdot \text{N}) \cdot \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  — hier luden die unerfreulichen Eigenschaften des Nitriloxys nicht zu näherer Bearbeitung ein —, an der Äthylnitrolsäure<sup>1)</sup> und besonders eingehend an der Benznitrolsäure überzeugt. Die erhaltenen Tri-nitriloxys besitzen, abgeschwächt, die explosive Natur des Stammkörpers; sie werden durch Mineralsäuren in Carbonsäure und Hydroxylamin, durch Anilin in substituierte Harnstoffe, durch Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln in Isocyanate  $\text{R} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$  —  $\longrightarrow$   $\text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{R}$  umgewandelt.



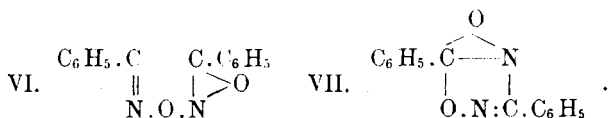
<sup>1)</sup> Vergl. die folgende Mitteilung.

Nachdem das monomolekulare Benzonitriloxyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}=\text{N}-\text{O}$  —

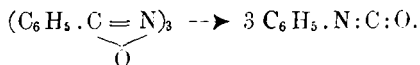
entstehend aus Benzhydroxamsäurechlorid und Soda — in der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> genauer untersucht worden war, war es von Wichtigkeit, das neu entdeckte trimolekulare (V) in seinen Reaktionen damit zu ver-



gleichen. Für jene Verbindung war charakteristisch die Leichtigkeit der Polymerisation, die nach zwei Richtungen hin je zwei Moleküle zusammenführt, und zwar in neutralem Medium unter Kohlenstoffbindung zum Diphenyl-furoxan (VI) (früher als Diphenylglyoxim-peroxyd bezeichnet), bei Gegenwart von Salzsäure in anderer Verknüpfungsweise zum Dibenz-oxo-azoxim (VII).



Da Triformonitriloxyd nach Art des monomeren Formonitriloxys reagiert, so waren auch in der aromatischen Reihe die Reaktionen des einfachen Benzonitriloxys zu erwarten. Dies ist in der Tat auch der Fall. So wird Tribenzonitriloxyd durch alkoholische Salzsäure in der Kälte zu 80 % rasch in das Chlorhydrat des Oxoazoxims verwandelt, während der Rest in Benzoessäure und Hydroxylamin gespalten wird — zwei Reaktionen, die die intermediäre Bildung von Monobenzonitriloxyd mit aller Schärfe anzeigen. Durch Anilin wird Tribenzonitriloxyd glatt in Diphenyl-harnstoff verwandelt, gerade so, wie wir oben vom Trifulmin zum Monophenylharnstoff kamen. Die nahen Beziehungen zur Cyansäure-Reihe treten noch deutlicher hervor beim Erhitzen der Substanz in Toluol oder Xylol. Es sollte so eine Spaltung in das monomolekulare Nitriloxyd bewirkt werden; statt seiner entstand in theoretischer Menge das isomere Phenylcyanat:



Daraus geht hervor, daß Benzonitriloxyd schon bei mäßig hoher Temperatur in das stabile System des Isocyansäureesters umgelagert wird, und man versteht jetzt den Mechanismus einer Reaktion, die von Gabriel<sup>2)</sup> vor vielen Jahren beobachtet worden ist. Ich meine

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 1667 [1907].

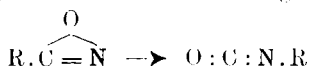
<sup>2)</sup> Gabriel und Koppe, diese Berichte **19**, 1148 [1886].

die Erscheinung, daß Diphenylfuroxan beim Erhitzen auf höhere Temperatur in Phenylcyanat übergeht, offenbar unter primärer Dissoziation in 2 Mol. Benzonitriloxyd, die sich dann in der erörterten Weise umlagern. Diese Neigung zur Isomerisation hat denn auch die Gewinnung des Monomeren aus der Dissoziation von Tribenzonitriloxyd verhindert, da die Dissoziationstemperatur über der Stabilitätsgrenze jener Verbindung liegt.

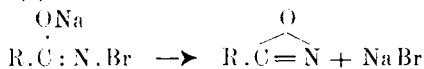
Bei der Reduktion konnte hier ebensowenig wie in der Methanreihe das polymere Gerüst konserviert werden; es entstand bei den meisten Versuchen Benzonitril oder auch Benzoesäure und Ammoniak.

#### Theoretische Folgerungen.

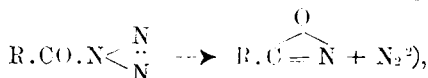
Die eigenartige Stellung auf der Grenzscheide zwischen Hydroxylaminderivaten von Carbonsäuren (Spaltung in Carbonsäure und Hydroxylamin) und Amin-Paarlungen der Kohlensäure (Übergang in Cyansäurederivate), die die Nitriloxyside nach ihren Reaktionen einnehmen, verdanken sie offenbar der brückenartigen Bindung des Sauerstoffs, die, je nach der Natur des Eingriffs, die Umsetzung nach der einen oder der anderen Seite hin vermittelt. Dabei findet im Fall der zweiten Veränderung eine Radikalverschiebung:



statt, wie sie als Wesen der sogenannten Hofmannschen Reaktion schon seit langem bekannt ist. Man könnte daran denken, daß auch hier, beim Abbau der Säureamide durch Hypobromit, die Nitriloxyside als Zwischenstufe überschritten werden, indem das primär entstehende (und auch isolierte-) Bromamid als Alkalisalz die naheliegende Spaltung:



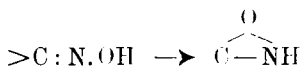
erleidet. Die gleiche Erklärung ließe sich auch auf die parallel verlaufende Azidreaktion von Curtius zwanglos übertragen:



<sup>1)</sup> Hoogewerff und van Dorp, Rec. d. trav. chim. 6, 373 [1887]; Graebe und Rostovzeff, diese Berichte 35, 2747 [1902]; Hantzsch, desgl. S. 3579; E. Mohr, Journ. f. prakt. Chem. [2] 72, 297; 73, 177, 228; vgl. auch die bemerkenswerten Abhandlungen von J. Stieglitz, z. B. Amer. Chem. Journ. 18, 751 [1896]; 29, 49 [1903].

<sup>2)</sup> Hierher gehören auch die mehrfach beobachteten Übergänge von Hydroxamsäuren in Harnstoffe, bei denen die Nitriloxyside auch schon als Zwischenprodukte angenommen worden sind; z. B. von Hantzsch, diese Berichte 27, 1256 [1894].

und vielleicht gibt die Chemie der Nitriloxyde auch einen Einblick in das Wesen der gleichfalls verwandten Beckmannschen Umlagerung, wenn wir für die Oxime mit der Möglichkeit des Übergangs in eine tautomere Nebenform:



rechnen.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Tri-formonitriloxyd (Trifulmin), Formel IV (S. 805).

Methylnitrolsäure. Es ist unerlässlich, für die Darstellung obiger Verbindung von ganz reiner Methylnitrolsäure auszugehen. Man gewinnt diese leicht zersetzliche Säure in annehmbarer Menge, wenn man Nitromethan in Portionen zu 5 g in 75 ccm 5-prozentiger Natronlauge unter guter Kühlung löst, eine Lösung von 5 g Natriumnitrit zugibt und dann ohne weitere Kühlung ziemlich rasch 20-prozentige Schwefelsäure zutropfen läßt, bis die Lösung eben gelb geworden ist und Jodkalium-Stärke-Papier noch nicht bläut. Man äthert nun sofort zweimal aus — der Äther soll sich kaum färben —, setzt zur wäßrigen Lösung unter Kühlung noch solange Schwefelsäure, bis deutlich salpetrige Säure auftritt, und macht dann mit 20-prozentiger Natronlauge wieder alkalisch, bis zu kräftiger Orangefärbung. Es wird nun wiederum angesäuert, bis zur Grenze der eben frei werdenenden salpetrigen Säure, und noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Extrakte aus zwei solchen Portionen (10 g Nitromethan) werden vereinigt, mit Chlorcalcium in Eis getrocknet und der Äther hierauf im Rundkolben möglichst rasch im ungeheizten Wasserbade an der Pumpe abgesaugt. Ausbeute gut 4 g trockner, fast farbloser Kristalle von Methylnitrolsäure, die sich klar in kaltem Wasser lösen. Das Präparat läßt sich nur einige Stunden unverändert aufbewahren, am besten an freier Luft. Methylnitrolsäure explodiert, auf dem Wasserbad erwärmt, auch in kleinen Mengen unter Feuererscheinung und  $\text{NO}_2$ -Entwicklung, bei Berührung mit einem in Natronlauge getauchten Glasstab unter lebhaftem Zischen.

Übergang in Harnstoff. Erwärmt man die wäßrige Lösung der Säure auf dem Wasserbad, so findet unter lebhafter Gasentwicklung (Stickstoff, Stickoxydul, Stickoxyd, Kohlendioxyd) — über Kalilauge wurden aus 0.2 g 37.5 ccm Gas aufgefangen — rasche Zersetzung statt. Als Verdampfungsrückstand bleibt Harnstoff in gelb gefärbten Nadeln, die, aus wenig Alkohol und Äther umkristallisiert, bei  $130^\circ$  (statt  $132^\circ$ ) schmolzen und die Liebig'sche Reaktion mit Mercurinitrat gaben. Versetzt man die wäßrige Nitrolsäurelösung

unter Eiskühlung mit einem Überschuß an verdünntem Ammoniak, so wird sie nach ganz vorübergehender Salzbildung (Rotfärbung) gelb und gibt, nach einigem Stehen auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft, wesentlich größere Mengen nahezu reinen Harnstoffs in langen, zugespitzten Prismen. Der Schmelzpunkt (aus Alkohol) lag, wie der einer Mischprobe, bei 132°; das charakteristische Nitrat zersetzte sich bei 162°. 0.75 g Nitrolsäure gaben 0.25 g = 50 %, 1 g 0.3 g = 46 % der theoretisch möglichen Harnstoffmenge.

Trifulmin läßt sich bei der eben beschriebenen Reaktion als Zwischenprodukt nachweisen, wenn unter starker Kühlung berechnete Mengen von Ammoniak zur Anwendung kommen. Seine Bildung verläuft quantitativ, wenn man zur Lösung von 4 g Nitrolsäure in 50 ccm Eiswasser unter sehr starker Kühlung 25 ccm 10-proz. Sodalösung ( $\frac{1}{2}$  Mol.) unter andauerndem Schütteln tropfen läßt. Das rote Salz verschwindet unter Aufschäumen fast sofort, und das Reaktionsprodukt scheidet sich in hellgelben, undeutlich krystallinischen, aber gut filtrierbaren Partikeln ab. Man saugt ab, wäscht einige Male mit Eiswasser und bringt sofort auf Ton ins Vakuum. Nach dem Trocknen stellt das Präparat ein fast farbloses, ansehnliches Pulver dar<sup>1)</sup>; die Ausbeute beträgt 1.5 g = 85 % der Theorie. Die Löslichkeit ist in allen Lösungsmitteln in der Kälte gering, beim Erwärmen findet meist Zersetzung statt. Trifulmin ist außerordentlich explosiv, nahezu von der Sensibilität des Knallsilbers. Auf dem Spatel erhitzt, detoniert es mit lautem Knall, ebenso bei starkem Reiben und auf Schlag, bei der Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure, ja schon mit starker Salzsäure. Es hält sich in trockenem Zustande längere Zeit unverändert. So explodierte eine kleine Menge, die ein halbes Jahr aufbewahrt war, beim Herausnehmen des Exsiccators aus dem Schrank. Die Versuche, die trockne Substanz zu analysieren, wurden nach der Zertrümmerung eines Mischrohrs und mehrerer Verbrennungsröhren aufgegeben; von dem nur 1—2 Stunden im Vakuum auf Ton getrockneten Präparat sind einige Analysen soweit geglückt, daß sie keinen Zweifel über die Zusammensetzung lassen.

0.060 g Sbst.: 0.0579 CO<sub>2</sub>, 0.020 H<sub>2</sub>O. — 0.1216 g Sbst.: 33.7 ccm N (12°, 722 mm). — 0.0727 g Sbst.: 20.8 ccm N (20°, 719 mm).

(CHON)<sub>3</sub>. Ber. C 27.91, H 2.33, N 32.56.

Gef. » 26.32, » 3.64, » 31.23, 30.93.

<sup>1)</sup> Vor dem Trocknen größerer Substanzmengen (mehr als 0.3 g) ohne besondere Vorsichtsmaßregeln ist zu warnen. Ich habe es unterlassen, nachdem mir die spontane Explosion des doppelten Quantums im Exsiccator die außerordentliche Brisanz und Gefährlichkeit der Verbindung fast allzu deutlich gezeigt hatte.

Die Werte liegen innerhalb der Fehlergrenze, wenn man die Feuchtigkeit mit 4—5% in Rechnung stellt.

Die Spaltung durch Salzsäure führt in der Hauptsache zu Ameisensäure und Hydroxylamin, in geringem Betrag zu Kohlendi-oxyd und Ammoniak. Durch quantitative Bestimmung der beiden Paarlänge, die aus den beiden Spaltungen hervorgehen, war eine indirekte Analyse des feuchten, nicht gewogenen Trifulmins möglich.

Eine Menge von ca. 0.4 g wurde in einem Literkolben im geschlossenen System (Kühler, Vorlage mit Barytwasser) durch Zutropfen von 20-prozentiger Salzsäure zersetzt, nach einstündigem Stehen wurde mit 300 cem Wasser verdünnt und zuerst durch Kochen die Kohlensäure übergetrieben. Bestimmung als Sulfat; erhalten wurden: 0.2901 g  $\text{BaSO}_4 = 0.0548 \text{ g CO}_2$ . Durch fortgesetzte Destillation unter wiederholter Verdünnung ging die Ameisensäure über; die vereinigten Destillate wurden, schwach alkalisch, eingengt, dann eben mit Schwefelsäure angesäuert und, um die Salzsäure zurückzuhalten, von neuem destilliert, bis die saure Reaktion aufhörte. Mit 1/10-n. Lauge titriert, wurden 0.372 g Ameisensäure, durch Permanganat nach Lieben 0.363 g erhalten. Qualitativer Nachweis durch das Silbersalz (zugespitzte Prismen, beim Erhitzen Silberspiegel), mit Sublimat (klare Lösung, beim Erwärmen Kalomel), beim Erwärmen des trocknen Natriumsalzes mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd.

Der salzsaure Rückstand von oben lieferte nach dem Eindampfen, zum Schluß im Vakuum, Hydroxylamin- und Ammoniumchlorid. Jenes wurde nach Raschig mit Eisen-Ammoniak-Alaun oxydiert und das Ferrosalz durch Permanganat titriert. Es wurden 0.231 g Hydroxylamin erhalten, während das Mittel der Werte für Ameisensäure 0.263 g verlangt. Die Ammoniakbestimmung — das Hydroxylamin wurde vorher durch Permanganat zerstört — lieferte 0.0229 g, statt der der gefundenen Kohlensäure entsprechenden 0.0203 g.

Knallsäure aus Trifulmin. Das Auftreten von Knallsäure als Produkt der Salzsäure-Spaltung ließ sich durch Isolierung von Formylchloridoxim nachweisen. Da bei den Konzentrations- und Temperaturverhältnissen, unter denen Trifulmin zerlegt wird, auch jene Verbindung unbeständig ist, konnte sie jeweils — bei drei Versuchen — in nur minimaler Menge gefaßt werden. Etwa 1.5 g der feuchten Substanz wurden bei gewöhnlicher Temperatur in 15 cem 30-proz. Salzsäure eingetragen und durch kräftiges Schütteln rasch in Lösung gebracht. Die mit dem doppelten Volumen Eiswasser verdünnte Flüssigkeit wurde dreimal mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherauszüge durch Wasser von mitgerissener Salzsäure befreit. Das vorhandene Formylchloridoxim wurde in der Ätherlösung an seinem heftigen, der Blausäure ähnlichen Geruch erkannt. Der objektive Nachweis geschah einmal durch Abspaltung von Salzsäure mit Anilin, dann namentlich durch Überführung in ein Gemenge von Knallsilber und

Chlorsilber bei anhaltendem Schütteln mit schwach salpetersaurer 10-prozentiger Silbernitratlösung. Das gewonnene Silbersalz explodierte heftig; durch Salzsäure wurde wieder Formylchloridoxim gebildet <sup>1)</sup>, und nach der Spaltung durch konzentrierte Salzsäure wurde Hydroxylamin durch seine Reduktionswirkung gegenüber ammoniakalischer Silberlösung und gegen Quecksilberoxyd mit Sicherheit als solches erkannt.

Trifulmin und Anilin. 0.5 g des trocknen Präparates wurden, in wenig Alkohol suspendiert, mit 1.2 g Anilin versetzt; die unter Erwärmung einsetzende Reaktion wurde durch leichtes Kühlen gedämpft. Nach einigem Stehen ist das meiste Trifulmin umgesetzt; man erwärmt noch kurz auf dem Wasserbad und dampft dann im Vakuum ein. Der krystallisierte Rückstand läßt beim Digerieren mit Äther nahezu reinen Phenylharnstoff zurück (0.7 g), ein Teil löst sich in Äther. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 146°. Im Rohr erhitzt, wird Ammoniak entwickelt, der sublimierbare Rückstand ist Diphenylharnstoff.

0.1326 g Sbst.: 24.4 ccm N (16°, 724 mm).

$C_7H_8ON_2$ . Ber. N 20.59. Gef. N 20.42.

Trifulmin und Alkali. Trägt man Trifulmin in die äquivalente Menge ca. 5-proz. Natronlauge (3 Mol.) ein, so geht es unter Erwärmung sehr rasch in Lösung und zwar als Cyanat. Beim Ansäuern wird unter Aufschäumen, der charakteristische  $SO_2$ -artige Geruch frei; nach genauer Neutralisation mit Salpetersäure wird durch Silbernitrat cyansaures Silber gefällt, das, abfiltriert, durch Säure in gleicher Weise zersetzt wurde. Mit Chlorammonium und etwas Ammoniak versetzt und eingedampft, enthielt die Lösung im Verdampfungsrückstand Harnstoff. Endlich wurde durch kurzes Erwärmen mit wenig salzsaurem Hydroxylamin die intensive Eisenchlorid-Reaktion des Oxyharnstoffs erhalten. Neben der Cyansäure treten in untergeordneter Menge Blausäure (nachgewiesen als Cyansilber) und Formhydroxamsäure auf. Diese wurde an der allerdings schwachen Eisenchlorid-Reaktion der Lösung, an der Bildung eines grünen Kupfersalzes und an der allmählichen Schwärzung des in neutraler Lösung entstehenden Silbersalz-Niederschlags erkannt.

Durch Ammoniak wird Trifulmin langsam zersetzt und in Lösung gebracht. Beim Eindampfen im Vakuum oder auf dem Wasserbad bleibt krystallisierter Harnstoff, der durch Alkohol von amorphen Verunreinigungen getrennt, durch seinen Schmelzpunkt und durch den des Nitrats sicher nachgewiesen wurde. Suspendiert man Trifulmin in Wasser, so geht es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lang-

<sup>1)</sup> Nef, Ann. d. Chem. **280**, 313 [1894].

samer Kohlendioxyd-Entwicklung nach und nach in Lösung. Die Gegenwart von Formhydroxamsäure verrät sich durch die recht intensive Eisenchlorid-Reaktion und durch das grüne Kupfersalz. Sie wurde aber hier schärfer nachgewiesen, indem der im Vakuum bleibende krystallisierte Rückstand — er enthält ziemlich viel Harnstoff — mit konzentrierter Salzsäure zerlegt und die Ameisensäure abdestilliert und wie oben identifiziert wurde; die eingedampfte salzsaure Lösung enthält neben Ammoniak Hydroxylamin. (Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung und von Quecksilberoxyd <sup>1)</sup>).

In warmem Wasser löst sich Trifulmin rasch unter Gasentwicklung auf; der Rückstand nach dem Eindampfen ist reiner Harnstoff (aus 0.3 g 0.12 g).

Reduktion. Trägt man in die alkoholische Suspension Zinkstaub ein und gibt wenig Eisessig zu, so findet rasch unter Erwärmung Reaktion statt. Nachdem alles bis auf wenige Flocken gelöst ist, erwärmt man noch kurz auf dem Wasserbad; dabei tritt ganz schwach Blausäure-Geruch auf. Da nach dem Eindampfen der Lösung bei den anfangs angestellten Versuchen im Vakuum sich stets nur Ammoniumsalz fand, habe ich, um den organischen Anteil zu erhalten, die mit Wasser verdünnte und mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung destilliert; dabei ging Ameisensäure, nach den üblichen Methoden scharf nachgewiesen, in bedeutender Menge über. Aus dem Rückstand wurde durch Natronlauge reines Ammoniak übergetrieben; Methylamin hatte sich anscheinend nicht gebildet. Mit Aluminium-amalgam entsteht überwiegend Blausäure. Zur Suspension von ca. 0.5 g Trifulmin in Alkohol wurde ein Überschuß von amalgamiertem Aluminiumgries gegeben, durch dessen Reduktionswirkung jene Substanz nach zwei Stunden völlig in Lösung gebracht wurde. Die Lösung roch stark nach Blausäure. Von der Tonerde abfiltriert, hinterließ ein Teil der Lösung, im Exsiccator eingedunstet, nur ganz geringe Mengen festen Rückstands, dagegen konnte in der Lösung reichlich Blausäure als Cyansilber und als Berlinerblau nachgewiesen werden. Ammoniak fand sich nur in minimalem Betrag vor. Bei der Extraktion der Tonerde mit heißem Alkohol oder mit Wasser ging ebenfalls nur ganz wenig Substanz in Lösung, so daß diese Art der Reduktion im wesentlichen nur Blausäure gibt.

Mit Brom, Phosphorpentachlorid, Brombenzolmagnesium konnte Trifulmin wegen seiner geringen Löslichkeit in der Kälte nicht zur Reaktion gebracht werden.

<sup>1)</sup> Die Reduktion Fehlingscher Lösung tritt hier nicht in Erscheinung, da das Kupferoxydul im gleichzeitig vorhandenen Ammoniak gelöst bleibt; hierauf ist beim Nachweis von Hydroxylamin neben Ammoniak zu achten.

## 2. Tri-benzonitriloxyd (Formel V, S. 806).

Die Benznitrolsäure<sup>1)</sup>, die mit Soda diese Verbindung liefert, braucht nicht isoliert zu werden. Man löst 10 g reines Phenylnitromethan in der nötigen Menge 5-prozentiger Natronlauge (65 ccm), setzt 5.5 g Natriumnitrit, in Wasser gelöst, zu und läßt zu der auf 0° abgekühlten Flüssigkeit ohne weitere Kühlung so viel 20-prozentige Schwefelsäure tropfen, bis freie salpetrige Säure auftritt. Unter guter Kühlung wird hierauf mit langsam zufließender Natronlauge nahezu alles Ausgeschiedene wieder in Lösung gebracht, und nun, ohne daß weiter gekühlt wird, mit Schwefelsäure die tiefrote Lösung entfärbt, bis deutlich salpetrige Säure nachweisbar ist. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei blättriger Krystalle von Benznitrolsäure. Man schüttelt zweimal mit Äther aus, wiederholt mit der Lauge den Prozeß wie oben für Methylnitrolsäure angegeben und behandelt dann gleich die vereinigten Ätherextrakte der Benznitrolsäure mit Sodalösung. Vorher müssen die beiden Lösungen im Kältegemisch scharf gekühlt werden; die Sodalösung sei ca. 5-prozentig. Man schüttelt nun die ätherische Nitrolsäurelösung mit jeweils 10 ccm der Carbonatlösung 2—3 Minuten durch, vereinigt die orangeroten Auszüge in einem im Kältegemisch stehenden Kolben und hört mit dem Durchschütteln auf, wenn nur mehr gelbgefärbte Substanz in Lösung geht. Das polymere Nitriloxyd scheidet sich in geringer Menge schon aus der roten Salzlösung aus. Diese wird nun durch Schütteln mit frischem Äther von allen ätherlöslichen Verunreinigungen befreit und von den schon abgeschiedenen Flocken abgelassen. Nach einstündigem Stehen hat sie sich entfärbt und Tri-benzonitriloxyd hat sich in dichten krystallinischen Massen abgeschieden. Nach dem Absaugen, Trocknen und Digerieren der getrockneten Substanz mit Methylalkohol erhält man die Verbindung farblos und nahezu rein. Bei der geringen Löslichkeit in der Kälte und der bedeutenden Zersetzlichkeit in heißen Lösungsmitteln wurde zur Analyse das Rohprodukt verwandt. Die Ausbeute beträgt mit dem anfangs ausgeschiedenen und später aus dem Äther krystallisierenden Anteil 5 g, das sind mehr als 50% der Theorie.

0.1839 g Sbst.: 0.4708 g CO<sub>2</sub>, 0.0715 g H<sub>2</sub>O. — 0.1597 g Sbst.: 0.4094 g CO<sub>2</sub>, 0.0629 g H<sub>2</sub>O. — 0.1257 g Sbst.: 13.25 ccm N (16°, 712 mm).

(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ON)<sub>3</sub>. Ber. C 70.59, H 4.20, N 11.76.

Gef. » 69.82, 69.78, » 4.32, 4.39, » 11.50.

Die Substanz zersetzt sich im Schmelzpunktröhrchen bei 125° bis 130°; auf dem Spatel erhitzt, explodiert sie unter Zischen, ebenso bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure. Im Reagensglas er-

<sup>1)</sup> Wieland und Semper, diese Berichte **39**, 2522 [1906].

wärmt, verpufft sie ohne jede Verkohlung; es werden nur flüchtige Spaltstücke gebildet, dem stechenden Geruch nach Phenylcyanat (vergl. unten).

Reaktion mit alkoholischer Salzsäure. Von verdünnter, wäßriger Säure wird das schwerlösliche Tri-benzonitriloxyd nicht angegriffen, leicht aber von konzentrierter Schwefelsäure oder beim Eintragen in alkoholische, etwa 20-prozentige Salzsäure. Trägt man 1 g in 2 Portionen in je 8 ccm davon ein, so wird die Substanz unter geringer Erwärmung rasch gelöst, bis plötzlich das Ganze zu einem Brei haarfeiner Nadeln erstarrt. Man bringt durch Äther vollkommen zur Abscheidung, saugt ab, wäscht mit Äther nach und zerlegt das Chlorhydrat (0.8 g) im Scheidetrichter durch Schütteln mit Äther und verdünnter Sodalösung. Der Äther hinterläßt nach dem Verdunsten Dibenz-oxo-azoxim<sup>1)</sup> in voluminösen, wolligen Nadeln, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 135° unter beginnender Zersetzung schmolzen.

0.1730 g Subst.: 0.4493 g CO<sub>2</sub>, 0.0665 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.59, H 4.20.

Gef. » 70.83, » 4.26.

Mit alkoholischem Kali zersetzte sich das Präparat, wie in der zitierten Abhandlung angegeben; unter Orangefärbung schied sich Kaliumbenzoat ab, die Lösung enthielt Benzonitril. Durch Reduktion des Oxoazoxims mit Zinkstaub und Essigsäure wurde Dibenz-azoxim

$$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{N}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$$
  

$$\text{O} \text{ --- } \text{N}$$
 in prächtigen längen Nadeln vom Schmp. 110° erhalten. Die Eigenschaften waren die bekannten.

0.1056 g Subst.: 12 ccm N (17°, 720 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 12.67. Gef. N 12.61.

Die Mutterlauge, von der, wie beschrieben, das Chlorhydrat abfiltriert worden war, wurde mit Wasser durchgeschüttelt; im Äther fand sich neben kleinen Mengen von Oxoazoxim, durch Soda ausziehbar, Benzoesäure (Schmelzpunkt, Flüchtigkeit, Veresterung). Die salzsaure wäßrige Lösung hinterließ in beträchtlichem Betrag Hydroxylamin-chlorhydrat, das durch seine bekannten Reduktionswirkungen, namentlich durch die sehr charakteristische Bildung von Kupferchlorür beim Erwärmen mit Kupferacetat identifiziert wurde. Man sieht also, daß neben der Dimerisation des zuerst auftretenden Mono-Benzonitriloxys auch dessen Spaltung in Benzoesäure und Hydroxylamin einhergeht. Beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure entsteht ebenfalls der Hauptsache nach Dibenz-oxo-azoxim.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 1673 [1907].

Tri-benzonitriloxyd und Anilin. 0.5 g, mit 1 g Anilin auf dem Wasserbad erwärmt, gingen erst in Lösung, um dann sofort zu einer festen Masse zu erstarren; mit Äther angerieben, gaben sie 0.65 g reinen Diphenylharnstoff, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 237° schmolz.

0.2189 g Sbst.: 26.2 ccm N (16°, 719 mm).

$C_{13}H_{12}ON_2$ . Ber. N 13.23. Gef. N 13.18.

Dissoziation zu Phenylecyanat. Kocht man Tri-benzonitriloxyd kurz mit Toluol auf — beide Substanzen vollkommen trocken —, so erhebt sich der heftige Geruch des Isocyansäureäthers unter allmählicher Lösung des polymeren Nitriloxys <sup>1)</sup>. Man filtriert von etwas gebildetem Diphenylharnstoff ab und erhält im Filtrat mit Anilin eine reichliche Krystallisation dieser Verbindung in schneeweißen Nadeln. Nachweis durch Schmelzpunkt, Mischprobe und an den Eigenschaften.

Reduktion. In Methylalkohol wird Tri-benzonitriloxyd durch Zinkstaub und wenig Eisessig unter Selbsterwärmung ziemlich rasch in Lösung gebracht. Die Aufarbeitung lieferte neben Diphenylharnstoff Benzoesäure und Ammoniak und ziemlich viel Benzonitril (nachgewiesen durch Verseifung mit 60-proz. Schwefelsäure); außerdem fand sich Benzoesäureester. Der Vorgang entspricht also im wesentlichen der Reduktion des Trifulmins.

Die Einwirkung von alkoholischen Kali verläuft kompliziert. Die Suspension der Substanz in wenig Alkohol (1.5 g) löste sich schon auf Zusatz von  $\frac{1}{3}$  Mol. Alkali unter Gasentwicklung — anscheinend Stickoxydul — und starker Erwärmung und Gelbfärbung auf; nach kurzer Zeit krystallisierte Benzoat aus; die Lösung enthielt Benzhydroxamsäure (Eisenchlorid-Reaktion), Benzonitril, Benzoesäureester und deutlich wahrnehmbar untersalpetrige Säure <sup>2)</sup>; Hydroxylamin war nicht gebildet. Es scheint, daß die auch bei starker Kühlung vor sich gehende Alkalireaktion im Gegensatz zu allen anderen monomer verlaufenden Reaktionen den ganzen polymeren Komplex angreift (ca. 1 Mol. Alkali auf 3 Mol. Nitriloxyd!) und unsymmetrisch zerstört. Das Bild der Reaktion und die Natur der Abbauprodukte

<sup>1)</sup> Man wird diese Reaktion, die auch in der aliphatischen Reihe glatt verläuft (vergl. die folgende Abhandlung), zur präparativen Darstellung von Isocyansäureäthern verwenden können, die nach den üblichen Methoden sich nicht gewinnen lassen. So wird man z. B. von dem kürzlich beschriebenen Nitroacetonitril (W. Steinkopf u. L. Bohrmann, diese Berichte **41**, 1044 [1908]) über die Nitrolsäure und das Cyan-nitriloxyd zu dem interessanten Cyanisocyanat  $O:C:N.CN$  kommen können.

<sup>2)</sup> Über ihren Nachweis vergl. Ann. d. Chem. **329**, 251.

gleichen demselben Vorgang beim Dibenz-oxoazoxim<sup>1)</sup>. Mit Phosphorpentachlorid reagiert Tri-benzonitriloxyd schon bei gelindem Erwärmen mit großer Heftigkeit; bei der wenig übersichtlichen Reaktion entstand neben dem zu erwartenden Benzonitril auch Benzoylchlorid.

## 121. Heinrich Wieland: Die leukonitrolsauren Salze von Graul und Hantzsch.

(III. Mitteilung über Nitriloxyd.)

[Aus dem Chem. Laboratorium d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 22. Februar 1909.)

Die in der Überschrift genannten Autoren haben vor 10 Jahren<sup>2)</sup> die Salzbildung der Nitrolsäuren am Beispiel der Äthylnitrolsäure  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NO}_2$  eingehend studiert. Sie vermochten die in Lösung schon lange bekannten, für alle Nitrolsäuren charakteristischen, roten Salze in reiner, krystallisierter Form zu isolieren und beobachteten gleichzeitig, daß, namentlich unter dem Einfluß des Lichtes, ein ziemlich rascher Übergang in farblose Isomere, von ihnen als leukonitrolsaure Salze bezeichnet, stattfand. Während die Erythrosalze mit Säuren die unveränderte Nitrolsäure zurückgeben, stehen die Leukosalze in ihren Reaktionen nicht mehr in direkter Beziehung zur Muttersubstanz; die ihnen zugehörige Säure zerfällt, aus den Salzen freigemacht, spontan in salpetrige Säure, Essigsäure und Hydroxylamin. Im Rahmen der vorstehend behandelten Beobachtungen über den Zerfall nitrolsaurer Salze wurde auch die Äthylnitrolsäure untersucht, und bei dem nahen Zusammenhang der Reaktionen kamen auch jene merkwürdigen Salze mit zur Bearbeitung.

### a) Die Nitriloxyd-Spaltung der Äthylnitrolsäure.

Äthylnitrolsäure erleidet mit Soda die gleiche Zerlegung wie die anderen Nitrolsäuren, in Nitrit und polymeres Nitriloxyd. Läßt man ihre klare, orangerote Lösung in der äquivalenten Menge Soda ( $\frac{1}{2}$  Mol.) bei Zimmertemperatur stehen, so ist sie nach spätestens 12 Stdn. vollkommen entfärbt und hat das polymere Nitriloxyd als hellgelbes, weiches Harz abgesetzt, das, von der Lösung getrennt, mit wenig kaltem Wasser 2—3-mal gewaschen und im Vakuum getrocknet, als

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 1674 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **31**, 2854 [1898].