

602. Heinrich Wieland und Hermann Hess:

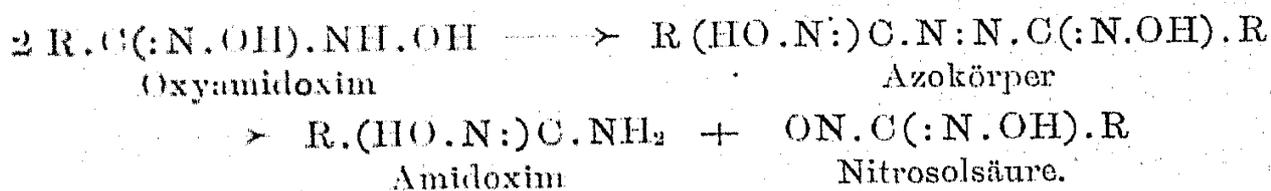
Über Methyl-nitrosolsäure und verwandte Verbindungen¹⁾.

[Mittel. aus dem Chem. Laborat. der Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1907.)

I. Teil.

Der von dem einen von uns entdeckten und in den letzten Jahren ausführlich untersuchten Gruppe der Nitrosolsäuren, fehlte noch die Grundsubstanz, die Methyl-nitrosolsäure, $\begin{matrix} \text{ON} \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} : \text{NO} \cdot \text{H}$. Die Darstellung dieser einfachen Verbindung interessierte schon aus Gründen der Systematik, sie erschien uns aber namentlich verlockend im Hinblick auf die Beziehungen, die sie zum isomeren Dioxim des Kohlendioxyds, $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$, haben mußte. Als Weg zu ihrer Darstellung lag die Reaktion vor, die zur Entdeckung der ersten Nitrosolsäure geführt hat, nämlich die der Einwirkung von Alkalien auf die Oxy-amidoxime. Diese Reaktion verläuft derart, daß sich in der ersten Phase aus zwei Molekülen der Base ein sehr labiler Azokörper bildet, der durch das vorhandene Alkali unter Hydrolyse zwischen den doppelt gebundenen Stickstoffatomen gespalten wird:



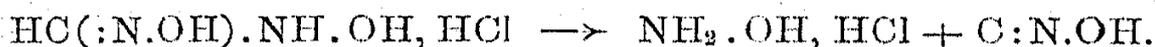
Die direkte Oxydation der Oxyamidoxime zur Nitrosolsäure hat in den meisten Fällen kein brauchbares Resultat ergeben.

Nach dem Erläuterten mußte zur Gewinnung der Methylnitrosolsäure zuerst das noch nicht bekannte Form-oxyamidoxim, $\text{HC}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$, dargestellt werden. Da die vorgezeichnete Methode — Einwirkung von Hydroxylamin auf Formhydroxamsäurechlorid $\text{HC}(:\text{N} \cdot \text{OH})\text{Cl} + 2 \text{NH}_2 \cdot \text{OH} = \text{HC}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{OH} + \text{NH}_2 \cdot \text{OH} + \text{HCl}$ — ein ganz anderes Resultat gab²⁾, versuchte man auf Umwegen das gewünschte Ziel zu erreichen. Es sollten die skizzierten Reaktionen auf substituierte Chlor-isonitrosokörper (Hydroxamsäurechloride), $\text{R} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH})\text{Cl}$, übertragen werden, die in irgend einem Stadium der

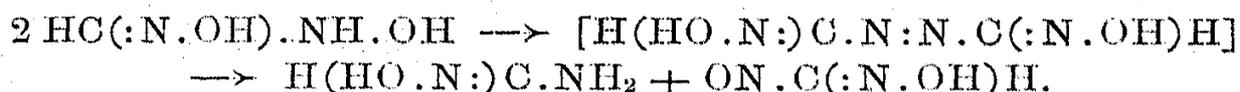
¹⁾ Sechste Abhandlung über aliphatische Azo- und Nitrosoverbindungen. Vergl. diese Berichte **37**, 1536 [1904]; **38**, 1445 [1905]; **39**, 1480 [1906]; **40**, 1680 [1907]; Ann. d. Chem. **353**, 65 [1907].

²⁾ Wieland und Hess, diese Berichte **42**, 1351 [1909].

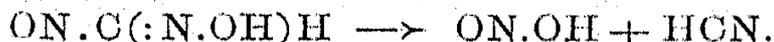
Reaktionsserie eine Abspaltung des Restes R erlaubten. Allein, weder Chlor-isonitroso-aceton und -acetophenon, noch Chlor-isonitroso-essigester ließen sich zu glatten Umsetzungen im gewünschten Sinne herbei. Nach vielen fruchtlosen Bemühungen gelangten wir endlich zum Form-oxyamidoxim, wenigstens in Lösung, anlehnend an eine Beobachtung, die Nef in seiner großen Abhandlung über die Knallsäure mitteilt¹⁾. Nef fand, daß eine alkoholische Lösung von Formamidoxim, $\text{HC}(:\text{N.OH}).\text{NH}_2$, beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin Salmiak abscheidet; sie enthält dann einen neuen Körper, den Nef, ohne ihn näher zu untersuchen, lediglich auf Grund seiner Entstehungsweise, für »Oxyisoretin« (Form-oxyamidoxim) anspricht. Bei vorsichtigem Arbeiten gelang es denn auf diesem Weg, die vollkommen unzersetzte Lösung der gesuchten Verbindung zu erhalten. Die Isolierung der reinen Base mißglückte stets; auch alle Versuche, das Chlorhydrat, das bei den übrigen Oxyamidoximen stabil zu sein pflegt, zu erhalten, verliefen ohne Ergebnis, da das Salz sehr leicht in salzsaures Hydroxylamin und Knallsäure zerfällt:



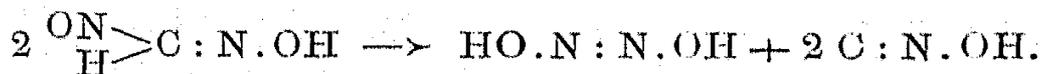
Immerhin fanden sich in den Veränderungen mit Alkalien, die zu unserem Ziele führten, ausreichende Beweise für die Konstitution des in der Lösung vorhandenen Körpers. Die Einwirkung von alkoholischem Kali verhalf unter Bedingungen, die unten beschrieben sind, zur Synthese der Methyl-nitrosolsäure, die in Gestalt ihres prächtigen, blauviolettten Kaliumsalzes erhalten wird, nach den Gleichungen:



Die Methylnitrosolsäure bildet, ebenso wie ihre bisher untersuchten Abkömmlinge, beständige Salze; sie besitzen ähnliche Färbung, übertreffen aber die bekannten Salze durch gesteigerte Explosivität. Durch längere Einwirkung von Alkalien wird eine Spaltung in Blausäure und salpetrige Säure bewirkt:



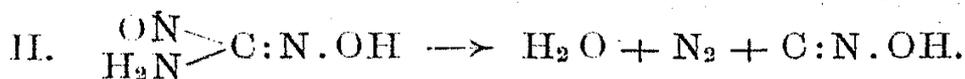
Die freie Säure teilt mit den anderen Nitrosolsäuren die große Zersetzlichkeit. Sie zerfällt äußerst leicht und zwar der Hauptsache nach in untersalpetrige Säure und Knallsäure.



Hier sind also die Oxydationswerte der Spaltstücke gegenüber der alkalischen Spaltung gerade vertauscht. Diese neue Bildungsweise

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 338 [1894].

der Knallsäure erinnert lebhaft an die ganz analoge Dissoziation der Methyl-nitrosäure¹⁾ in salpetrige Säure und Knallsäure (I), jedoch verläuft sie bei niedrigerer Temperatur; sie erinnert auch an den kürzlich beschriebenen Zerfall der Amido-methylnitrosäure²⁾ in Stickstoff, Wasser und Knallsäure (II).



Säuert man die wäßrige Lösung des Kalium-methylnitrosolats unter guter Kühlung an, so kann man die Zersetzung der freien Säure hintanhaltend; aus der tief smaragdgrünen Flüssigkeit krystallisiert nach kurzer Zeit die freie Säure aus und zwar, ganz analog anderen Nitrosokörpern, z. B. dem Nitrosobenzol, in einer schwach farbigen (gelben) dimolekularen Form, wahrscheinlich von der Konstitution $\text{H}(\text{HO} \cdot \text{N}:)\text{C} - (\text{NO})_2 - \text{C}(\text{:N.OH})\text{H}$. Ebenso wie das farblose Nitrosobenzol — das eigentlich als Bis-nitrosobenzol zu bezeichnen wäre — alle Reaktionen der einfachen (grünen) Verbindung gibt, so ist auch hier die Lösungsfarbe der gelben Säure die grüne der monomeren Nitrosolsäure, und die Einwirkung von Alkalien liefert sofort die blauvioletten Salze.

Da im allgemeinen die sekundären Nitrosokörper $\text{>C} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{H} \end{array}$ nur vorübergehend existieren, weil sie leicht und rasch die »Enolisation« zum Oxim >C:N.OH erfahren, so war auch im vorliegenden Fall an einen Übergang in HO.N:C:N.OH , in das Dioxim des Kohlendioxyds, zu denken. Bei allen Versuchen wurden indessen stets die tieffarbigen, primären Salze der einbasischen Nitrosolsäure erhalten, so daß also offenbar hier die Abneigung des Kohlenstoffatoms sich äußert, zwei Gruppen mit je zwei Valenzen zu binden. Dieses Bindungsprinzip des Kohlenstoffs erklärt wohl, warum die »Zwillingsbindungen« wie hier, so auch sonst, selbst zugunsten nicht begünstigter Formationen vermieden wird — so z. B. beim Formazylwasserstoff³⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N:N.C}(\text{H})\text{:N.NH.C}_6\text{H}_5$, der nicht in $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH.N:C:N.NH.C}_6\text{H}_5$ übergeht, bei Versuchen, Allene vom Habitus HC:C:C.R darzustellen —; es erklärt ferner auch die große Reaktionsfähigkeit der mit Zwillingsbindung ausgestatteten Kohlenstoffverbindungen.

¹⁾ H. Wieland, diese Berichte **40**, 418 [1907].

²⁾ H. Wieland, diese Berichte **42**, 820 [1909].

³⁾ v. Pechmann, diese Berichte **25**, 3186 [1892]; E. Bamberger, ebenda 3204.

Aus den angeführten Gründen halten wir es für höchst wahrscheinlich, daß das Dioxim des Kohlendioxyds als solches überhaupt nicht existenzfähig, sondern identisch ist mit der Methylnitrosolsäure.

Form-oxyamidoxim, $\text{HC}(:\text{N.OH}).\text{NH.OH}$.

In die kalte, gesättigte Lösung von 11.6 g salzsaurem Hydroxylamin in 50 ccm Methylalkohol werden 10 g reines Formamidoxim (Isuretine) eingetragen und in einem Wasserbad von 50—60° kurze Zeit erwärmt. Nach kaum einer Minute beginnt aus der klaren Lösung sich Chlorammonium abzuscheiden; man hält nun die Temperatur noch eine weitere Minute auf 60°, wobei keine Gasentwicklung auftreten darf, kühlt dann rasch ab und läßt zur Vervollständigung der Krystallisation noch eine Viertelstunde in Eis stehen. Dann wird vom Salmiak abgesaugt und mit wenig kaltem Methylalkohol nachgewaschen. Die so erhaltene, kaum gelblichgrün gefärbte Lösung enthält das Form-oxyamidoxim neben etwa 30 % noch gelösten Salmiaks. Ein Tropfen Eisenchlorid erzeugt in einer Probe die für die Oxyamidoxime charakteristische, tief dunkelblaue Färbung, die auch gegen verdünnte Salzsäure beständig ist. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert; es entsteht ein hellrotbrauner, flockiger Niederschlag, der sich nach kurzem Stehen dunkel färbt. Silbernitrat wird auch ohne Zusatz von Ammoniak sofort reduziert. Mit Natronlauge färbt sich die Lösung rot (Azoreaktion); schon bei schwachem Erwärmen verschwindet die Farbe unter Stickstoffentwicklung. Mit Soda oder Ammoniak tritt nach einigen Augenblicken eine braungrüne Färbung auf, die sich langsam vertieft. Beim vorsichtigen Ansäuern dieser Lösung und sofortigen Ausschütteln mit Äther nimmt dieser eine prachtvoll grüne Farbe an, die Farbe der Methylnitrosolsäure. Alkoholisches Ammoniak reagiert auch beim Erwärmen nicht, auf Zusatz von Wasser tritt aber sofort die charakteristische Farbe auf. Daraus geht deutlich hervor, daß es sich bei der Azosynthese um eine durch Hydroxyl-Ionen bewirkte Reaktion handelt.

Wie schon erwähnt, war es nicht möglich, das Formoxyamidoxim auch nur als Salz zu isolieren. Der der Lösung stets anhaftende Geruch nach Knallsäure deutet, was auch Nef vermutet hat, an, daß stets in geringem Maße eine Dissoziation in Hydroxylamin und Knallsäure statt hat. Diese Spaltung geht besonders leicht vor sich, wenn man — dies geschah behufs Isolierung des Chlorhydrats — der Lösung ätherische Salzsäure (in berechneter Menge) zusetzt. Der beim Eindampfen im Vakuum hinterbleibende Rückstand enthält eine reichliche Menge salzsaures Hydroxylamin und eine wasserlösliche Säure, die nach ihrer Entstehung und nach der Eisenchlorid-Reaktion,

die sie gab, Metafulminursäure, das Polymerisationsprodukt der Knallsäure war. Der scharfe Nachweis der Knallsäure-Spaltung des Formoxyamidoxims gelang beim Erhitzen einer wäßrigen Lösung mit Silbernitrat und Salpetersäure. Nachdem in der Kälte vom ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltriert war, wurde beim Kochen ein farbloser Silbersalz-Niederschlag erhalten, der neben Cyansilber das an seiner starken Explosivität leicht kenntliche Knallsilber enthielt. Auch beim Versuch, das Oxyamidoxim mit Benzaldehyd zu kondensieren, wurde schon in der Kälte Hydroxylamin abgelöst, es entstand Benzaldoxim.

Methyl-nitrosolsaures Kalium, $\begin{matrix} \text{ON} \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{OK}.$

Die erfolgreiche und ergiebige Darstellung dieser Verbindung erfordert die genaue Einhaltung der folgenden Vorschrift. Sie ist das Resultat vieler systematischer Versuche.

Die aus 10 g Formamidoxim erhaltene Lösung des Oxyamidoxims wird in 10 gleichen Teilen (zu 1.26 g der Base) verarbeitet. Zu je einer Portion setzt man ohne Kühlung von 3 ccm 25-proz. alkoholischen Kalis tropfenweise so viel, bis die Lösung einen rasch dunkler werdenden grünbraunen Ton annimmt (ca. 1 ccm). Hierauf gibt man unter Umschütteln rasch 1 ccm absoluten Äther zu, saugt das ausgefallene Chlorkalium sofort ab, spült mit wenig Methylalkohol-Äther (1:3) nach und gießt dann zu der unterdessen tief schwarzgrün gewordenen Lösung, am besten in einem weiten Reagensglas, stets unter kräftigem Schütteln den Rest des alkoholischen Kalis auf einmal zu. Sobald die Reaktionstemperatur 50—60° erreicht hat und die Gasentwicklung anfängt, stürmisch zu werden, kühlt man schnell in einer bereit gestellten Kältemischung ab. Nach kurzem Reiben der Gefäßwände setzen sich kleine, glänzende, blaue Krystalle ab, die sich bald am Boden ansammeln. Nach einer Stunde wird abfiltriert, mit Alkohol-Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Bei richtig geleiteter Operation ist das Salz rein; die Ausbeute ist wechselnd, sie beträgt aus 10 g Isuret in 3—3.5 g, das sind 33—40 % der Theorie. Zur Analyse wurde das Salz aus wenig verdünntem Alkohol (ca. 75-proz.) umkrystallisiert und so in überaus schönen, indigoblauen, glänzenden Prismen, die zu federbartartigen Aggregaten verwachsen sind, erhalten. Zerrieben bildet das Salz ein lilafarbenes Pulver.

0.1050 g Sbst.: 0.0422 g CO₂, 0.0201 g H₂O. — 0.0713 g Sbst.: 0.0293 g CO₂, 0.0136 g H₂O. — 0.1436 g Sbst.: 0.0560 g CO₂, 0.0178 g H₂O. — 0.0994 g Sbst.: 23.0 ccm N (20°, 710 mm). — 0.1314 g Sbst.: 0.1023 g K₂SO₄.
 CHO₂N₂K. Ber. C 10.71, H 0.89, N 25.0, K 34.82,
 Gef. » 10.96, 11.20, 10.64, » 2.14, 2.10, 1.39, » 25.18, » 34.96.

Die Analysen erforderten bei der mächtigen Brisanz des explosiven Salzes große Vorsicht.

Im Schmelzpunktröhrchen zersetzt es sich bei 194° mit lautem Knall. Auch durch Schlag oder Stoß wird es zur Explosion gebracht, kann aber im übrigen bei einiger Behutsamkeit gefahrlos gehandhabt und lange Zeit unverändert aufbewahrt werden. In reinem Alkohol ist es auch in der Hitze schwer löslich, leicht dagegen in Wasser. Die wäßrige Lösung ist nicht besonders intensiv gefärbt, im auffallenden Licht rotviolett, im durchfallenden blauviolett. Ihr Spektrum zeigt keine selektive Absorption, sondern eine kontinuierliche vom Roten bis zur Grenze zwischen Gelb und Grün. Die ganz anders gefärbte, braungrüne Lösung des amido-methylnitrosolsauren Kaliums zeigt ein ganz ähnliches Absorptionsspektrum. Der Geschmack der Salzlösung ist außerordentlich bitter, zusammenziehend.

Mit Silbernitrat gibt die Lösung des Kaliumsalzes den rotbraunen Niederschlag des unlöslichen Silbersalzes; das getrocknete Salz hat das Aussehen des Bleidioxys. Im Schmelzpunktröhrchen verpufft es laut bei 102°.

0.2172 g Subst.: 0.1717 g Ag Cl.

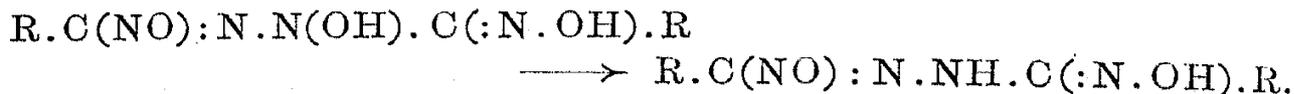
$\text{CHO}_2\text{N}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 59.67. Gef. Ag 59.51.

In Ammoniak löst sich das Silbersalz mit violetter Farbe, ohne jede Reduktionserscheinung. Von anderen Schwermetallen seien erwähnt das hell rotbraune Kupfersalz, das sich allmählich spinatgrün färbt, das in schönen, orangeroten Nadelchen ausfallende Bleisalz, das schwarzbraune Nickelsalz und das orangegelbe, schleimige Mercurisalz. Das Mercuriosalz ist braungelb und krystallinisch, zersetzt sich aber bald unter Graufärbung. Mit Eisenchlorid entsteht in verdünnter Lösung eine olivgrüne Färbung; mit Phenolschwefelsäure gibt das Kaliumsalz die Liebermannsche Reaktion.

Die freie Methyl-nitrosolsäure, $\text{H}(\text{ON})\text{C}:\text{N}.\text{OH}$.

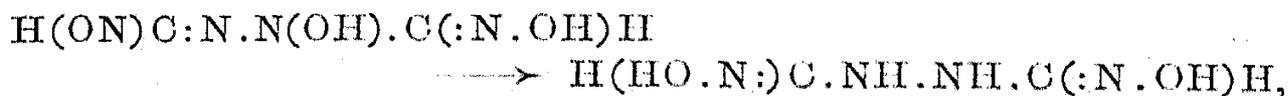
Beim Ansäuern der Salzlösungen mit Mineralsäure oder auch Essigsäure wird die grüne Lösung der freien Nitrosolsäure erhalten, die sich ziemlich rasch zersetzt. Wenn man alsbald mit Äther ausschüttelt, wird sie mit grüner Farbe aufgenommen. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung wird sofort Jod ausgeschieden. Die Isolierung der Säure in der dimolekularen Form gelingt, wenn man zur etwa 2—3-proz., wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes unter guter Kühlung die berechnete Menge Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.15 tropfenweise zusetzt. Aus der tiefgrünen Lösung scheidet sich alsbald die Säure in feinen, gelben Nadeln aus, die abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute 50 % der Theorie. Die Verbindung verpufft bei 76°, ist, wie die meisten Bisnitrosoverbindungen, in allen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, kann aber bei einiger Vorsicht aus warmem Alkohol, der sie mit grüner Farbe aufnimmt, wenigstens zum Teil umkrystallisiert werden. Durch Alkalien werden die violetten Salze der monomolekularen Säure zurückgebildet.

Die Reduktion zur Azaurolsäure geht hier durchaus nicht so glatt vor sich, wie bei anderen Oxyazauroisäuren:

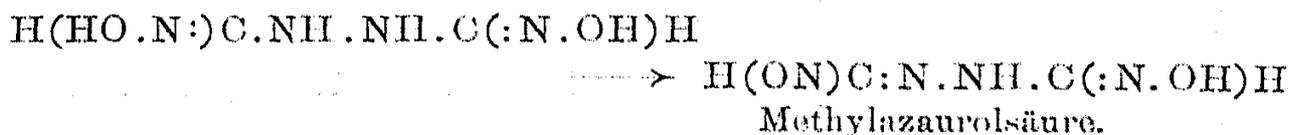


Hierin liegt der Grund für die vielen vergeblichen Versuche von V. Meyer, die Methylazauroisäure durch Reduktion der Methylnitroisäure (mit Natriumamalgam) zu erhalten¹⁾. Bei dieser Reaktion, die der eine von uns in der Äthan-Reihe aufgeklärt hat, tritt in der ersten Phase als Reduktionsprodukt das Oxyamidoxim auf, das in der alkalischen Lösung die vorhin beschriebene Umwandlung in die Oxyazauroisäure erfährt. Während aber Äthyl-oxyazauroisäure weiter reduziert wird zur Äthyl-azauroisäure, kann die Methyl-oxyazauroisäure nur sehr wenig glatt zur Methyl-azauroisäure reduziert werden. V. Meyer hat im wesentlichen die Oxyazauroisäure in Händen gehabt, wofür die von ihm gefundenen Stickstoffwerte und der angegebene Schmelzpunkt (des unreinen Präparats) sprechen. Das Gleiche gilt für die Reduktion des Dinitro-methans, die entgegen der Ansicht von Duden²⁾ nicht zur Methylazauroisäure geführt hat.

Die wahre Methyl-azauroisäure haben wir auf einem Umweg rein dargestellt, indem wir die Oxyazauroisäure mit Schwefelwasserstoff zum Hydrazoformoxim reduzierten³⁾,



und dieses dann mit Bromdampf oxydierten:



Da sich außerdem in der Umsetzung von Formamidoxim mit salzsaurem Hydrazin eine bequeme Methode für die Bereitung des Hydrazoformoxims fand, ist die Methylazauroisäure jetzt in jeder beliebigen Menge mühelos darstellbar. Methylazauroisäure zeigt im Habitus die größte Ähnlichkeit mit der Äthylazauroisäure und auch mit der Methyloxyazauroisäure. Sie gibt ebensowenig wie diese letzte

¹⁾ Ann. d. Chem. 214, 334 [1882]. ²⁾ Diese Berichte 26, 3009 [1893].

³⁾ Ähnliche Reduktionen am System O=N—C=C sind bekannt; sie lassen sich unter der Annahme einer 1—4-Addition von Wasserstoff leicht erklären. Die Oxydation des Hydrazokörpers zur Azauroisäure (nicht zum Azokörper) findet eine Parallele in der Oxydation der Phenylhydrazido-essigsäure zum Glyoxylsäure-phenylhydrazon:



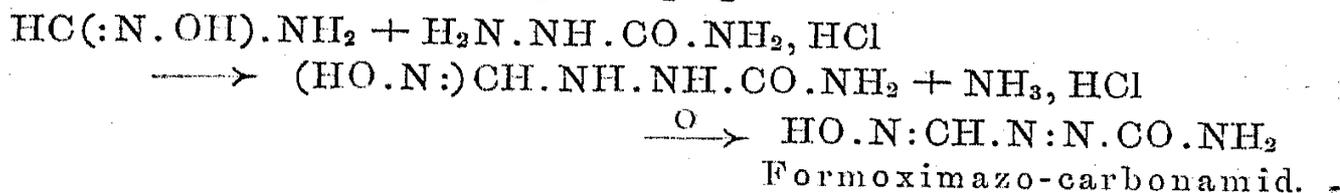
(Eibers, Ann. d. Chem. 227, 354).

die Leukazon-Reaktion, erfährt aber mit konzentrierter Salzsäure ohne jede Nebenreaktion eine Isomerisation zu einer höchst beständigen Base, die selbst bei 140° von starker Salzsäure nicht verändert wird. Diese große Resistenz erinnert an das Leukazon, und da sich die freie Base außerdem schon an der Luft zu einem roten Azokörper oxydiert, so kann ihr nur die folgende cyclische, leukazonartige Struktur zukommen, die ihre amphotere Natur und ihre Entstehung aus der Azaurolsäure durchsichtig und einwandfrei ausdrückt.



Sie sei der Kürze halber als Isazaurolin bezeichnet.

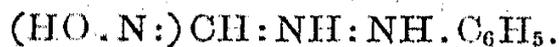
Die schon mehrfach benutzte Umsetzung des Formamidoxims mit den Salzen von Stickstoffbasen (Hydroxylamin, Hydrazin) ermöglichte bei Anwendung von salzsaurem Semicarbazid die Synthese eines ungleichartig substituierten Hydrazokörpers, der durch Oxydation in eine echte Azoverbindung überging.



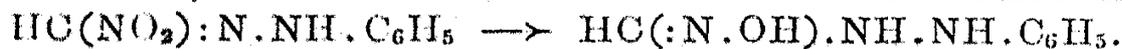
Es scheint demnach, als ob bloß bei symmetrisch substituierten Azokörpern der hier vorliegenden Konstitution die Isomerisation zum Azaurolsäure-Typus stattfindet. Der wesentliche Unterschied, außer dem morphologischen, zwischen diesem Azokörper und den Azaurolsäuren besteht darin, daß er, im Gegensatz zu diesen, in alkalischer Lösung unter Stickstoff-Entwicklung leicht zerfällt. Die wenigen Versuche, die bis jetzt angestellt wurden, von einer der hier beschriebenen Verbindungen aus unter Wasserabspaltung zum Hydrazo- und Azocyan zu gelangen,

NC.NH.NH.CN und NC.N:N.CN ,
haben kein positives Resultat ergeben.

Bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Formamidoxim entsteht in nahezu theoretischer Menge Phenylhydrazoformoxim,



Durch Oxydation wird es leicht in Phenyl-azoformoxim übergeführt, eine Verbindung, die Bamberger, ebenfalls über den Hydrazokörper bei der Reduktion des Kupplungsprodukts von Nitromethan mit Diazobenzol, in etwas umständlicherer Weise zuerst erhalten hat¹⁾.



¹⁾ Bamberger und Frei, diese Berichte 35, 1085 [1902].

Methyl-oxy-azaurolsäure, $\text{ON.C(H):N.N(OH).C(:N.OH)H}$.

Zur Darstellung dieses Körpers wird eine möglichst konzentrierte, wäßrige Lösung von Formoxyamidoxim bereitet, indem man 5 g Formamidoxim zusammen mit 5.8 g fein gepulvertem salzsaurem Hydroxylamin in etwa 12 ccm Wasser löst; dabei tritt starke Abkühlung ein. Man erwärmt hierauf 5 Minuten lang auf $35\text{--}40^\circ$, wobei das gebildete Oxyamidoxim bereits in geringem Maße unter Entwicklung von Knallsäure (Geruch) zerfällt, und kühlt dann sofort ab. Im Kältegemisch (bei -15°) läßt man zu dieser Lösung 10 g Ätznatron in 20 ccm Wasser langsam tropfen. Die Flüssigkeit färbt sich unter starker Ammoniak-Entwicklung tief dunkelrot; sie wird 5 Stunden in Eis und 2 weitere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und nimmt hierbei einen rotbraunen Ton an. Nun verdünnt man das Ganze mit dem gleichen Volumen Wasser und setzt durch rasche Zugabe der berechneten Menge 60-proz. Essigsäure, auch unter starker Kühlung, die Säure in Freiheit¹⁾. Der Farbenumschlag in Gelb dient als Indication für den Neutralisationspunkt. Nach einigem Stehen in der Kälte wird die in feinen, gelben Nadelchen abgeschiedene Säure abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute ca. 2.8 g = 80 % der Theorie.

Für präparative Zwecke ist die Substanz genügend rein, für die Analyse mußte sie, unter großen Verlusten, aus Wasser umkrystallisiert werden. Man trägt die Säure in kleinen Portionen (0.2—0.3 g) in die nötige Menge auf $70\text{--}80^\circ$ erwärmten Wassers ein, führt durch Reiben mit einem Glasstab möglichst vollständige Lösung herbei und filtriert unverzüglich in ein mit Eis gekühltes Gefäß. Auch so zersetzt sich viel Material, und man erhält nur wenig reine Substanz in schönen, strohgelben Nadeln. Die Säure explodiert bei 103° mit lautem Knall.

0.1263 g Sbst.: 0.0852 g CO_2 , 0.0346 g H_2O . — 0.1239 g Sbst.: 47.7 ccm N (18° , 717 mm).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. C 18.18, H 3.03, N 42.42.

Gef. » 18.40, » 3.06, » 42.49.

Die Methyl-oxyazaurolsäure ist in den meisten Lösungsmitteln wie Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Essigester, in der Kälte ziemlich schwer, beim Erwärmen nur unter teilweiser Zersetzung löslich. Von Aceton wird sie auch kalt ziemlich reichlich aufgenommen, durch Zusatz von Wasser wird sie in unreiner Form (Zersetzungspunkt 87°) wieder daraus gefällt. Beim Übergießen mit konzentrierten Mineralsäuren verpufft sie mit Flamme. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung

¹⁾ Wenn man die unverdünnte Lösung langsam ansäuert, erhält man ein stark natriumhaltiges Präparat, das auch durch Auswaschen nicht ganz von Asche befreit werden kann.

scheidet sie Jod aus, Eisenchlorid erzeugt beim Stehen nach und nach eine dunkel orangerote Färbung. Mit Phenol-Schwefelsäure treten die Farberscheinungen der Liebermannschen Reaktion auf. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammoniumsalzes entsteht das prächtig scharlachrote Silbersalz, löslich in überschüssigem Ammoniak. Durch Salpetersäure wird es unter Bildung von Cyansilber zersetzt. Das Kupfersalz ist rotbraun, in Ammoniak mit grüner Farbe löslich.

Das Kaliumsalz der Methyl-oxyazaurolsäure stellt man durch kurzes Erwärmen der Säure in Methylalkohol mit methylalkoholischem Kali dar. Es ist in Methylalkohol schwer löslich und krystallisiert teilweise schon aus der heißen Lösung aus. Getrocknet ist das Salz scharlachrot, wird aber beim Liegen an der Luft oder beim Befeuchten mit einem Tropfen Wasser orange-gelb. Es löst sich leicht mit dunkel orangeroter Farbe in Wasser, Essigsäure scheidet sofort die reine Oxyazaurolsäure (Zersetzungspunkt 103°) daraus ab. Seine Explosivität steht wenig hinter der der Fulminate zurück.

Analyse des Rohprodukts:

0.1201 g Sbst.: 0.0981 K_2SO_4 .

$C_3H_2O_3N_4K_2$. Ber. K 37.50. Gef. K 36.68.

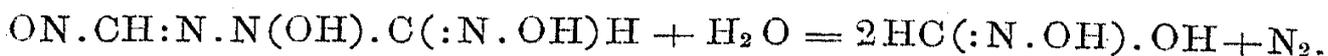
Ein Benzoylderivat der Säure erhält man leicht beim Schütteln der (soda-)alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid. Es krystallisiert aus kochendem Eisessig in schwefelgelben Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 141° .

Die Zersetzungen der Methyl-oxyazaurolsäure. Schon bei mäßigem Erwärmen mit Wasser entwickelt die Säure Stickstoff, Kohlendioxyd und Blausäure; die Lösung färbt sich dabei dunkelrot, und nach kurzer Zeit ist alle angewandte Substanz verändert. Die Art der Zersetzung völlig aufzuklären, ist nicht gelungen, da verschiedene Prozesse neben einander her gehen.

Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch gaben 0.143 g 26.6 ccm Gas, das sich als reiner Stickstoff, frei von Stickoxydul erwies; das entspricht etwa dem Austritt der halben Stickstoffmenge aus dem Molekül (20.7 %, anstatt 21.21 %). Außerdem wurden 0.0705 g an festem Rückstand erhalten. Dieser Rückstand besteht aus einer stickstoffärmeren, neuen Säure und ihrem Ammoniumsalz; sie wird aus Lösungen ihrer Alkalisalze durch Säuren in amorphen, gelben Flocken gefällt, löst sich bedeutend in heißem Wasser oder auch Eisessig, wird aber beim Erkalten stets amorph ausgeschieden. Aus diesem Grunde haben wir sie nicht näher untersucht. Die Spaltung in gasförmige Bestandteile deutet darauf hin, daß die Formoximreste zum Teil als Blausäure abgespalten werden, daß aber auch ein großer Teil der Substanz eine Spaltung in Stickstoff, Wasser und Isocyan-säure (bezw. Kohlendioxyd und Ammoniak) erfährt:



Bei der Einwirkung von starker Salzsäure (unter Kühlung) entsteht unter lebhafter Gasentwicklung eine farblose Lösung, in welcher Ammoniak und Hydroxylamin und außerdem Formhydroxamsäure nachgewiesen wurden — diese durch ihr Verhalten gegenüber Eisenchlorid und Kupferacetat und besonders scharf an den Reaktionen der Ameisensäure, die bei der Destillation der Lösung überging. Es findet also hier im wesentlichen eine Zerlegung der Methyl-oxyazauroisäure in Stickstoff und 2 Mol. Formhydroxamsäure statt, nach der Gleichung:



Die Reduktion der Methyl-oxyazauroisäure.

Wie schon oben erwähnt, versagt in der Methylreihe die Reaktion der Reduzierbarkeit der Oxyazauroisäure zur Azauroisäure. Bei allen Versuchen, die mit wechselnden Mengen Natriumamalgam vorgenommen wurden, erhielt man stets geringe Ausbeuten an einem Produkt, das durch den höheren Stickstoffgehalt und den erhöhten¹⁾ Zersetzungspunkt die Anwesenheit von Azauroisäure verriet, das aber doch zum größten Teil aus der Ausgangssubstanz bestand. So enthielten Präparate vom Zersetzungspunkt 109° und 112° 42.9 und 44.0 % N, während sich für die beiden Säuren 48.28 und 42.42 % berechnen.

Man reduzierte deshalb zuerst mit Schwefelwasserstoff zum

Hydrazo-formoxim, $\text{H(HO.N:)C.NH.NH.C(:N.OH)H}$

und oxydierte dieses mit Bromwasser. In die Lösung der Oxyazauroisäure in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge wird etwa 1 Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Lösung nur mehr gelb gefärbt ist. Der ausgeschiedene Hydrazokörper wird nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff digeriert und zur vollkommenen Reinigung in kleinen Portionen aus heißem Wasser umkrystallisiert. Er wird so, allerdings unter großen Verlusten, in farblosen, glänzenden, dünnen Prismen erhalten, die in getrocknetem Zustand infolge oberflächlicher Oxydation meist schwach gelblich gefärbt sind. Der Zersetzungspunkt liegt bei 136°. Bei der Oxydation mit Brom entsteht glatt Methyl-azauroisäure, alle Eigenschaften entsprechen dem auf anderem Weg dargestellten und analysierten Präparat.

Dieser andere Weg beruht auf der Umsetzung von Formamidoxim mit salzsaurem Hydrazin. 4 g Formamidoxim werden zusammen mit 3.5 g Hydrazoniumchlorid in möglichst wenig Wasser bei 30—40° gelöst und die Lösung etwa 5 Minuten lang auf dieser Temperatur ge-

¹⁾ Azauroisäure und Oxyazauroisäure sind isomorph.

halten; dabei tritt nur geringe Gasentwicklung auf. Man kühlt dann rasch ab, worauf sofort die Krystallisation beginnt. Nach sechsstündigem Stehen in Eis wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an dem nahezu reinen Rohprodukt erreicht 90 % der Theorie. Zur Analyse wurde die Substanz aus vorher erwärmtem Wasser von 80° rasch umkrystallisiert; sie zersetzt sich in ganz reinem Zustand je nach der Art des Erhitzens bei 138—140°.

0.1222 g Sbst.: 0.0908 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.1635 g Sbst.: 70.2 ccm N (20°, 726 mm).

C₂H₆O₂N₄. Ber. C 20.34, H 5.08, N 47.45.

Gef. » 20.26, » 5.35, » 47.65.

Hydrazoformoxim ist in kaltem Wasser, Eisessig, Pyridin schwer löslich, sehr schwer in den Alkoholen und Aceton, unlöslich in Äther, Essigester, Benzol. In wasserfreier Ameisensäure löst es sich spielend und wird daraus durch Äther wieder gefällt. Es löst sich in Säuren und Alkalien, nicht in Essigsäure und Carbonaten. Die alkalische Lösung ist orangegelb und vertieft ihre Färbung infolge von Luftoxydation zu dunkelrot. Mit Eisenchlorid gibt die Base eine grüne Färbung, die sofort in braun umschlägt. Das Pikrat ist in Wasser schwer löslich und krystallisiert aus Sprit in laugen, goldgelben Nadeln vom Schmp. 226°.

Methyl-azaurolsäure, (ON)CH:N.NH.C(:N.OH)H.

2 g Hydrazoformoxim, in 30 ccm Wasser suspendiert, werden unter starker Kühlung im Verlauf von ca. 15 Minuten mit 2.8 g Brom oxydiert. Man saugt den Bromdampf langsam über die Flüssigkeit und sorgt durch fortwährendes Umschütteln für seine sofortige Absorption. Nachdem die Base in der entstehenden Bromwasserstoffsäure in Lösung gegangen ist, beginnt bald die Krystallisation des Oxydationsprodukts in dunkelgelben Nadelchen. Man saugt alsbald ab und erhält so ein fast reines Präparat (Zersetzungspunkt 135°) in vorzüglicher Ausbeute (1.65 g). Zur Analyse wurde möglichst rasch aus Methylalkohol umkrystallisiert. Leuchtend dunkelgelbe, längliche Prismen. Die Azaurolsäure schmilzt bei 138° unter Detonation, ihr Zersetzungspunkt änderte sich auch bei wiederholtem Umkrystallisieren nicht.

0.1475 g Sbst.: 0.1123 g CO₂, 0.0504 H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 49.7 ccm N (21°, 723 mm).

C₂H₄O₂N₄. Ber. C 20.69, H 3.44, N 48.28.

Gef. » 20.76, » 3.82, » 48.27.

Die Löslichkeit der Azaurolsäure ist in den meisten Lösungsmitteln größer als die der Oxyazaurolsäure, immerhin noch gering in

kaltem Wasser und Alkohol. Ihre Farbe, wie auch die der meisten Salze, ist dunkler als in jener Reihe. Die alkalische Lösung ist dunkel blutrot. Das krystallisierte, dunkelrote Kaliumsalz entsteht nach der bei der Oxyazauroisäure angegebenen Methode.

Das Natriumsalz scheidet sich aus der Lösung der Säure in konzentrierter Natronlauge auf vorsichtigen Zusatz von Alkohol in langen, verfilzten Nadeln aus, die beim Trocknen zu einem braungelben Pulver verwittern. Die Salze sind ebenso explosiv wie die der Oxyazauroisäure und geben mit Säuren die reine Azauroisäure (Zersetzungspunkt 136°) zurück. Das Bariumsalz wächst in prächtigen, orangefarbenen Krystallen aus der Lösung der Azauroisäure in Barytwasser. Das rötlichbraune Silbersalz löst sich leicht und ohne daß Reduktion erfolgt, in Ammoniak, schwer in Salpetersäure. Das in Essigsäure leicht lösliche, dunkelbraune Kupfersalz wird von Ammoniak mit rotbrauner Farbe aufgenommen.

Die Zersetzlichkeit der Methylazauroisäure ist merklich geringer als die der Oxyazauroisäure, der sie im übrigen außerordentlich ähnlich ist. So liefert sie beim Verkochen ihrer wäßrigen Lösung neben gasförmigen Produkten ebenfalls eine orangefarbene, amorphe Säure, die hier in einer Menge von 80—90 % auftritt. Daneben wurden 7 % Stickstoff, Kohlendioxyd und Ammoniak und wenig Blausäure angetroffen. Knallsäure wurde weder bei der Oxyazauroisäure noch bei der Azauroisäure unter den Zersetzungsprodukten nachgewiesen.

Isazaurolin (Isonitroso-dihydro-oxtriazin), $\text{HC} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{O} \\ \text{NH} \text{. NH} \end{array} \text{C:N.OH}$.

Im scharfen Gegensatz zur Oxyazauroisäure wird die Methylazauroisäure von konzentrierter Salzsäure nicht zersetzt, sondern in eine Base umgelagert. Man trägt die Säure in Portionen von je einem halben Gramm unter guter Kühlung¹⁾ in je 3 ccm konzentrierter Salzsäure ein; ohne weitere Kühlung läßt man die unter starker Erwärmung einsetzende Reaktion vorübergehen und dampft dann auf dem Wasserbad ein. Es hinterbleibt in großen Krystallen das Chlorhydrat des Isazaurolins, das aus sehr wenig absolutem Alkohol, dem man, wenn nötig, etwas Äther zusetzt, in vollkommen farblosen Prismen erhalten wird. Das Salz zersetzt sich bei 148—150° unter lebhafter Gasentwicklung.

0.1556 g Subst.: 0.1472 g AgCl.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4, \text{HCl}$. Ber. Cl 23.27. Gef. Cl 23.39.

Das Chlorhydrat ist spielend in Wasser, recht leicht in den Alkoholen löslich, von den anderen Lösungsmitteln wird es nicht auf-

¹⁾ Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt explosionsartige Zersetzung.

genommen. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid nur eine schwache, gelbbraune Färbung, nach einigem Stehen krystallisiert ein noch nicht untersuchter, farbloser Körper aus.

Die freie Base krystallisiert aus der konzentrierten, wäßrigen Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Natriumacetat in glänzenden, farblosen Nadeln aus, die sich beim Trocknen schwach gelblich und bei längerem Aufbewahren orange färben. Die Verbindung ist explosiv, im Schmelzpunktsröhrchen färbt sie sich von etwa 85° an orange-gelb und verpufft bei 112—113° mit lautem Knall.

0.1252 g Subst.: 55.3 ccm N (18°, 712 mm).

$C_2H_4O_2N_4$. Ber. N 48.28. Gef. N 48.40.

Die Base ist in verdünnten Mineralsäuren farblos, in Alkalien mit orangeroter Farbe löslich; bei Anwendung von mäßig starker Natronlauge krystallisieren die langen Nadeln eines Salzes aus, das indessen einer neuen Säure angehört. Die Untersuchung darüber und über die anderen Reaktionen des Isazauroilins ist noch nicht beendet. Es sei hier nochmals auf die große Beständigkeit der Base hingewiesen, die selbst nach 2-stündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 140° im Einschlußrohr fast ganz unverändert zurückerhalten wurde.

Formoxim-hydrazo-carbonamid, $H(HO.N:)C.NH.NH.CO.NH_2$.

2 g Formamidoxim werden mit 3.5 g salzsaurem Semicarbazid in 20—25 ccm Wasser 5—10 Minuten lang in einem Wasserbad auf 60° erhitzt; man hält dann noch zur Vervollständigung der Reaktion einige Augenblicke in das siedende Wasserbad und kühlt hierauf sofort ab. Dabei erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei, das abgesaugte Präparat wird mit Eiswasser gewaschen und ist nach dem Trocknen fast völlig rein (Zersetzungspunkt 153°). Ausbeute 80 % der Theorie. Da auch bei vorsichtiger Krystallisation aus heißem Wasser infolge teilweiser Zersetzung kein ganz reines Präparat für die Analyse gewonnen werden konnte, so wurde ein Teil des Rohprodukts in kalter, verdünnter Salzsäure gelöst und die klare Lösung mit einer gesättigten Natriumacetatlösung versetzt; daraufhin krystallisiert die Base in vollkommen farblosen kleinen Nadeln aus. Sie zersetzte sich bei 154° unter Gelbfärbung. Die Base ist mit Hydrazoformoxim isomer.

0.1405 g Subst.: 0.1042 g CO_2 , 0.0690 g H_2O . — 0.1304 g Subst.: 0.0951 g CO_2 , 0.0641 g H_2O . — 0.0968 g Subst.: 40.9 ccm N (17°, 729 mm).

$C_2H_6O_2N_4$. Ber. C 20.34, H 5.08, N 47.45.

Gef. » 20.23, 19.89, » 5.49, 5.50, » 47.34.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ganz ähnliche wie beim Hydrazoformoxim.

Alkalien lösen mit hellgelber Farbe, die beim Stehen der Flüssigkeit infolge von Oxydation dunkelrot wird. Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelblaue Färbung, die rasch in Grün umschlägt. Ammoniakalische Silberlösung wird sofort reduziert.

Formoxim-azo-carbonamid, $\text{H}(\text{HO.N:})\text{C.N:N.CO.NH}_2$.

Die Oxydation des Hydrazokörpers hat ebenso, wie beim Hydrazoformoxim, anfangs außerordentliche Schwierigkeiten verursacht, bis auch hier die Oxydation mit Bromdampf zum Ziele führte. Die Methode ist oben beschrieben. Der Azokörper scheidet sich als schweres, orangerotes Pulver ab. Seiner großen Zersetzlichkeit wegen konnte er durch Krystallisation nicht vollständig rein erhalten werden. Die aus Eisessig erhaltenen Präparate (Analyse I) zeigten den Zersetzungspunkt $123\text{--}126^\circ$, die aus Ameisensäure einen höheren von 138° (Analyse II); die Stickstoffbestimmung zeigt, daß auch hier noch in geringer Menge ein Körper von geringerem Stickstoffgehalt beigemischt ist. Die aus Ameisensäure erhaltenen Krystalle waren lebhaft orangerot gefärbte, sternförmig gruppierte, breite Nadelchen von durchaus einheitlichem Aussehen.

I. 0.1417 g Sbst.: 0.0948 g CO_2 , 0.0441 g H_2O . — 0.1389 g Sbst.: 61.0 ccm N (17° , 715 mm).

II. 0.1382 g Sbst.: 0.1061 g CO_2 , 0.0480 g H_2O . — 0.1087 g Sbst.: 45.7 ccm N (17° , 723 mm).

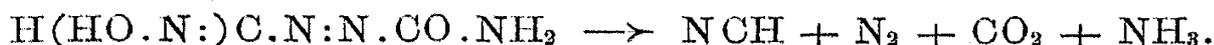
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$.	Ber. C 20.69,	H 3.44,	N 48.28.
	Gef. » 19.42,	20.94,	» 4.05, 3.88, » 48.50, 47.11.

Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter, aber unter Zersetzung, in heißem, in organischen Lösungsmitteln, außer Eisessig und Ameisensäure, fast unlöslich. Die kalt bereitete Lösung des Azokörpers gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, die kurz erwärmte wird damit intensiv grünbraun gefärbt; gleichzeitig entweicht beim Erwärmen Blausäure. Mit Phenolschwefelsäure treten die Farben der Liebermannschen Reaktion auf, die Thiele¹⁾ auch an anderen Azokörpern angetroffen hat.

Formoxim-azo-carbonamid löst sich in Soda und Alkalien mit der Farbe einer Pyrochromatlösung; der Ton ist dunkler als der der azaurolsauren Salze. Das braunrote Silbersalz ist in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich. Barium- und Bleisalz sind wasserlöslich. Beim Erwärmen wird die alkalische Lösung unter Entwicklung von

¹⁾ Ann. d. Chem. **271**, 132.

Stickstoff und Ammoniak sehr bald vollständig entfärbt. Beim Ansäuern entweichen Kohlensäure und Blausäure, so daß die Zerlegung im Prinzip zu Blausäure, Stickstoff, Kohlensäure und Ammoniak führt.



Phenylhydrazo-formoxim, $\text{H}(\text{HO.N:})\text{C.NH.NH.C}_6\text{H}_5$.

2 g Formamidoxim werden mit einer gesättigten Lösung von 4.8 g salzsaurem Phenylhydrazin einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der intensiv orangeroten Flüssigkeit scheidet sich das Reaktionsprodukt bald als dicker Krystallbrei ab; nach einstündigem Stehen wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 70—75 % der Theorie (3.5—4 g). Zur Reinigung wurde das orangefarbene Rohprodukt in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natriumacetat gefällt. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt schließlich die Substanz bei 113.5°, wie Bamberger¹⁾ angibt. Trotz wiederholten Umkrystallisierens erhielten wir das Präparat nicht farblos, sondern stets schwach orange gelb, und zwar in deutlichen Blättern (Bamberger beschreibt die Krystalle als »farblose Nadeln«).

0.1495 g Sbst.: 0.3048 g CO₂, 0.0811 g H₂O. — 0.1602 g Sbst.: 40.0 ccm N (16°, 719 mm).

C₇H₉ON₃. Ber. C 55.63, H 5.96, N 27.81.

Gef. » 55.60, » 6.07, » 27.82.

Zum absolut sicheren Nachweis der Identität wurde durch Oxydation der Base mit Eisenchlorid der Azokörper, das Phenylazoformoxim hergestellt. Aus Ligroin krystallisierte es in schönen gelben Nadeln, die bei 96° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmolzen; erst über 140° trat Zersetzung ein. In Vitriolöl ging es mit dunkelroter Farbe in Lösung, zeigte überhaupt alle Eigenschaften der auch von Bamberger beschriebenen Verbindung.

¹⁾ loc. cit.