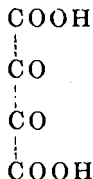


520. Ad. Müller: Zur Kenntniss der »Carboxytartronsäure«.

(Eingegangen am 21. December.)

Kekulé's ¹⁾ bedeutungsvolle Entdeckung, dass die sog. Carboxytartronsäure nicht die Formel $C \begin{array}{l} \nearrow OH \\ \searrow (COOH)_3 \end{array}$ habe, sondern eine Dioxycarbonsäure der Struktur:



sei, veranlasste Hrn. Prof. V. Meyer, mir Versuche über die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Säure anzurathen.

Einige Gramm des unlöslichen Natriumsalzes der Säure, das ich mir genau nach Kekulé's Vorschrift aus Weinsäure bereitete, wurden (um eine chlorfreie Flüssigkeit zu haben) mit überschüssigem salpetersauren Hydroxylamin in wässriger Lösung zusammengebracht und unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach circa zwei Tagen hatte sich das Natriumsalz vollständig gelöst, es wurde dann die Flüssigkeit filtrirt und mit salpetersaurem Silber gefällt. Es bildete sich fast momentan ein dicker, weisser Niederschlag, der auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen wurde.

Die Analyse des über Schwefelsäure gut getrockneten Salzes ergab:

Ber. f. $C_4H_2N_2O_6 Ag_2$	Gefunden
Ag 55.38	55.45 pCt.

Das getrocknete Silbersalz explodirt beim Erhitzen mit Knall.

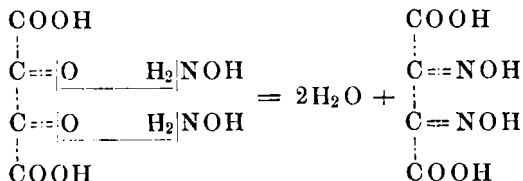
Ein Theil des Silbersalzes wurde dann mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Chlorwasserstoffsäure versetzt und die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet. Als Rückstand erhielt ich eine, in schönen Prismen krystallisirte Säure, welche ich durch Pressen zwischen Filtrirpapier von der anhängenden Feuchtigkeit befreite und über Schwefelsäure dann noch vollständig trocknete.

Die Analyse ergab:

Ber. f. $C_4H_4N_2O_6$	Gefunden
C 27.27	27.26 pCt.
H 2.27	3.23 »
N 15.90	15.78 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 230.

Die Säure ist also eine »Diisonitrosobernsteinsäure«, entstanden nach dem Schema:



Die Bildung dieser neuen Säure aus Hydroxylamin und sog. Carboxytartronsäure steht in vollständiger Harmonie mit der von Kekulé für letztere aufgestellten Formel.

Diisonitrosobernsteinsäure schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung bei 128—130°. Auf dem Platinbleche erhitzt, verpufft sie mit zischendem Geräusche. Diese Säure erinnert also in verschiedenen Beziehungen an die Isonitrosomalonsäure.

Die mit Ammoniak neutralisirte Säure giebt charakteristische Reaktionen mit den Lösungen folgender Schwermetalle:

- mit Kupfersulfat einen grünlichen Niederschlag;
- mit Bleiacetat einen käsigen, gelblich-weißen Niederschlag;
- mit Silbernitrat einen weißen, krystallinischen Niederschlag;
- mit Eisenchlorid eine dunkelrothbraune Färbung.

Sehr charakteristisch ist ferner das Verhalten der Säure gegen Eisenvitriol und Natronlauge; unter Erwärmung bildet sich eine klare, tief roth gefärbte Flüssigkeit.

Bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure wurde als fassbares Produkt nur Ammoniak erhalten. Vielleicht bildet sich vorübergehend die von Claus beschriebene Diamidobernsteinsäure, welche nach den Angaben dieses Forschers leicht Ammoniak abspaltet, so dass die Bildung dieses letzteren bei der Reduktion wohl erklärlich erscheint.

Die vorstehende Arbeit bildet den Abschluss meiner Untersuchungen über Isonitrososäuren, von denen die ersten im Laufe des Jahres in diesen Berichten veröffentlicht worden sind.¹⁾ Es möge bei diesem Anlasse gestattet sein, noch einen kleinen Nachtrag zur Geschichte der Ester dieser Nitrososäuren zu bringen. Beim wiederholten Arbeiten mit diesen Körpern hat es sich gezeigt, dass dieselben nicht nur in Alkalien löslich sind (wie dies die Anwesenheit der Gruppe N—OH genügend erklärt), sondern dass dieselben auch

¹⁾ Diese Berichte XVI, p. 608 und 1617.

im Stande sind, noch ein zweites Alkoholradikal an Stelle des Wasserstoffatoms dieser Gruppe aufzunehmen. Es wurde dies constatirt durch die folgenden Versuche über die Methylester der Isonitrosophenyllessigsäure, der Säure, die ich jüngst aus Phenylglyoxyssäure und Hydroxylamin dargestellt habe (l. c. p. 1617).

a) Monomethylester der Isonitrosophenyllessigsäure.

Dieser wurde erhalten durch Einwirkung überschüssigen Jodmethyls auf das Silbersalz der Säure. Vermöge der Eigenschaft dieses Aethers, sich in kochendem Wasser aufzulösen, konnte er sehr leicht in prachtvollen, seideglänzenden Nadelchen erhalten werden. Eine Analyse ergab:

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_5 \cdots CNOH \cdots CO_2 \cdot CH_3$		
N	7.82	8.02 pCt.

Er schmilzt bei 138—139°, ist leicht löslich in Aether und Alkohol und in Alkalien.

b) Dimethylester der Isonitrosophenyllessigsäure.

Einige Gramm des Monomethylesters wurden in Natriumalkoholat eingetragen und dann ein Ueberschuss von Jodmethyl zugefügt. Nach mehrstündigem Erwärmen wurde das Jodmethyl und ein Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand mit viel Wasser verdünnt. Es schied sich ein braunes, wohlriechendes Oel aus, das bald erstarrte. Durch öfteres und starkes Pressen zwischen Filtrirpapier und nachheriges Kochen des in Aether gelösten Körpers mit Thierkohle konnte derselbe farblos und schön krystallisirt erhalten werden.

Analyse:

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_5 \cdots C \equiv NO(CH_3) \cdots CO_2 \cdot CH_3$		
N	7.25	7.35 pCt.

Dieser Dimethylester schmilzt bei 55—56°, ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalien, durch welche letztere Eigenschaft er sich also scharf vom Monomethylester unterscheidet. Weder der Mono- noch der Dimethylester kann ohne Zersetzung destillirt werden.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.