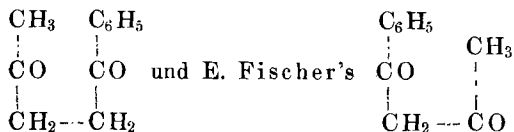


nur mit einem Molekül Hydroxylamin reagirt. Allein dies ist eine Eigenthümlichkeit aller derjenigen Doppelketone, in welchen die beiden CO-Gruppen nicht direkt mit einander verbunden sind¹⁾ und kann also in keiner Weise als Grund gegen die übliche Anthrachinonformel angeführt werden. Man müsste sonst auch Paal's



die doch unzweifelhaft je 2 Carbonyle enthalten, aus der Reihe der Doppelketone streichen.

Zürich, April 1884.

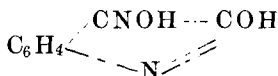
209. M. Ceresole und G. Koeckert: Ueber α - β -Diisonitrosobuttersäure.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. April.)

Von den, namentlich in letzter Zeit, so zahlreich bekannt gewordenen Isonitrosoverbindungen gehen bekanntlich die einen unter dem Einfluss reducirender Agentien in entsprechende Amidoderivate über, während bei anderen die Reduktion zu Ketinen führt und andere schliesslich, so weit wenigstens die bisherigen Erfahrungen reichen, einer Reduktion überhaupt unzugänglich zu sein scheinen.

Bei näherer Betrachtung zeigt es sich bald, dass diese, anscheinend keiner Regel unterworfenen Verhältnisse doch durch eine Gesetzmässigkeit bestimmt sind. In der That: Sämmtliche Isonitrosoverbindungen, deren NOHgruppe zu Amid reducirt wird, sind Carbonsäuren und zwar solche Carbonsäuren, in denen die Isonitrosogruppe in α -Stellung zu Carboxyl befindlich ist (α -Isonitrosopropionsäure, α -Isonitrosovaleriansäure, Isonitrosophenyllessigsäure, Nitrosomalonsäure, Diisitosobernsteinsäure). Die Ueberführbarkeit von Nitrosoindol (Isatoxim)



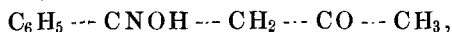
in Amidoxindol scheint ferner darauf hinzudeuten, dass auch bei solchen Körpern Oximid in Amid übergehen kann, welche Hydroxyl und Oximid an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten.

¹⁾ Vgl. die Abhandlung von Ceresole in diesem Hefte der Berichte.

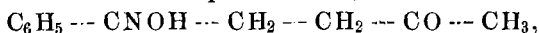
Diejenigen Isonitrosoverbindungen, welche bei der Reduktion in Körper von der Klasse der Ketine sich überführen lassen, sind ohne Ausnahme solche, bei denen Oximid im Moleküle sich neben Keton-Carbonyl und zwar in α -Stellung befindet (Isonitrosoacetone, Isonitrosoacetessigester und voraussichtlich auch Baeyer's Isonitrosobenzoylessigester).

Was die Reduktion des Nitrosoindoxyls anbelangt, welche auch zu einem Ketin führen sollte, so kann, da das Reduktionsprodukt nicht isolirt worden ist, nicht gesagt werden, ob wirklich Amidindoxyl¹⁾ entsteht oder aber, der allgemeinen Reaktion entsprechend, ein ketinartiger Körper.

Der glatten Reduction unfähig, endlich, sind alle Isonitrosoverbindungen, in denen Carboxyl oder Carbonyl nicht vorhanden sind, und die, in welchen sie nicht in α -Stellung zu Oximid (γ -Isovaleriansäure, Aldoxime, Acetoxime, Glyoxime, Nitrolsäuren) stehen. Es ist jedoch diese letztere Behauptung in dem Sinne zu beschränken, dass Körper, welche im Moleküle Carbonyl zugleich mit Oximid, aber nicht in α -Stellung zu einander enthalten, so z. B. Monoximidobenzoylacetone,

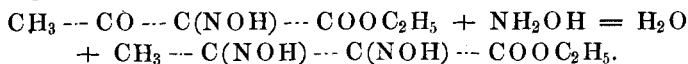


und Paal's Monoximidoacetophenonacetone,



bezüglich ihrer Reduction noch nicht untersucht sind.

Diese Betrachtungen über die Gesetzmässigkeiten bei der Reduktion von Isonitrosoverbindungen haben uns nunmehr veranlasst, das Verhalten einer Verbindung zu untersuchen, in welcher nicht nur eine, sondern zwei NOHgruppen enthalten sind, und zwar in solcher Lage, dass gemäss den eben angeführten Regeln nur die eine sich reduciren lassen würde. Einer solchen Verbindung konnten wir in der α - β -Diisonitrosobuttersäure zu begegnen hoffen, welche voraussichtlich mit leichter Mühe aus Isonitrosoacetessigester durch Einwirkung von Hydroxylamin zu erhalten war:



Es ist offenbar, dass, falls die erwähnten Regeln bei einer so constituirten Verbindung ihre Gültigkeit noch beibehalten, die Reduktion zu einer α -Amidosäure führen wird. Wir sind allerdings noch nicht in der Lage, die gestellte Frage zu beantworten, möchten uns aber erlauben, die bis jetzt erreichten Resultate zu veröffentlichen, um uns auf einige Zeit das Recht des Fortarbeitens auf diesem Gebiete zu wahren.

¹⁾ Diese Berichte XV, 784.

α - β -Diisonitrosobuttersäureäthylester,
 $\text{CH}_3 \text{--- C}(\text{NOH}) \text{--- C}(\text{NOH}) \text{--- COOC}_2\text{H}_5$.

Wird eine wässrige oder alkoholische Lösung von reinem Isonitrosoacetessigester mit überschüssigem freien oder salzsauren Hydroxylamin kurze Zeit stehen gelassen und dann mit Aether ausgeschüttelt, so hinterbleibt nach dem Verjagen des Aethers eine weisse Krystallmasse, welche, wie sich bei weiterer Verarbeitung ergab, aus einem Gemisch von α - β -Diisonitrosobuttersäureäthylester und einem äusseren Anhydrid der Diisonitrosobuttersäure besteht. Letzteres besitzt stark saure Eigenschaften und kann daher von dem neutral reagirenden Ester in der Weise getrennt werden, dass das Reaktionsprodukt mit Baryumcarbonat und viel Wasser in der Kälte digerirt, filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt wird. Dieser hinterlässt dann nach dem Abdunsten den Diisonitrosobuttersäureäthylester in reinem Zustand, wie aus der Analyse hervorgeht.

I. 0.2792 g Substanz gaben 0.1582 g Wasser und 0.4319 g Kohlensäure.

II. 0.1011 g Substanz gaben 14.3 ccm feuchten Stickstoff bei 15.5° und 720 mm Druck, oder in Procenten:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$
C	42.19	41.38 pCt.
H	6.29	5.75 »
N	15.64	16.09 »

Diisonitrosobuttersäureäthylester bildet, aus Aether krystallisirt, weisse, kurze, radial gruppirte Nadeln, welche sich bei 115° röthlich färben und bei 140° unter Gasentwicklung schmelzen. Er löst sich ohne Färbung in Alkalien [was mit der oft beobachteten Thatsache stimmt, dass Isonitrosoverbindungen sich nur dann in Alkalien mit gelber Farbe lösen, wenn die Oximidgruppe sich neben Keton-Carbonyl in α -Stellung befindet; vergl. Monoximidobenzoylacetone, welches durch Alkalien nicht gelöst, und das Isonitrosoderivat des Benzoylacetons, welches von denselben unter Gelbfärbung aufgenommen wird], in Soda sehr schwer und nicht in Säuren. Säuren scheiden ihn aus den alkalischen Lösungen unvollständig wieder aus. In heissem Wasser löst er sich leichter als in kaltem und krystallisirt beim Erkalten in Form von Blättchen wieder aus. Von reinem Wasser wird er weder bei längerem Stehen, noch beim Kochen verseift.

α - β -Diisonitrosobuttersäure.

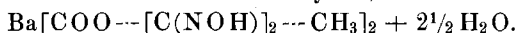
Die freie Diisonitrosobuttersäure wurde erhalten durch zweitägiges Stehenlassen des eben beschriebenen Esters mit concentrirter Natronlauge, Entfernen des unverseiften Esters durch Aether, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen der freigemachten Säure mit Aether. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.1252 g Substanz lieferten 20 ccm feuchten Stickstoff bei 9° und 718 mm Druck, oder in Procenten:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6N_2O_4$
N	19.56	19.18 pCt.

α - β -Diisonitrosobuttersäure bildet weisse Kryställchen, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Chloroform ganz unbedeutend und in Petroläther nur wenig lösen. Die wässerige Lösung schmeckt und reagirt sauer.

Diisonitrosobuttersaures Baryum,



Dieses Salz wird leicht erhalten durch Verreiben der freien Säure mit Baryumcarbonat und Wasser, Filtriren und Eindunstenlassen im Vacuum über Schwefelsäure. Es bleibt dann eine weisse, amorphe Masse zurück, welche, wie aus der Analyse hervorgeht, diisonitrosobuttersaures Baryum mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser vorstellt.

I. 0.1840 g Substanz gaben 0.0908 g $BaSO_4$.

II. 0.1385 g » » 0.0684 g »

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_8H_{16}N_4O_8Ba + 2\frac{1}{2} H_2O$
Ba	29.02	29.02	29.03 pCt.

Eine direkte Wasserbestimmung liess sich wegen eintretender Zersetzung des Salzes beim Erhitzen nicht ausführen. Bei 115° fängt es nämlich an sich zu bräunen; bei 178° zersetzt es sich unter Feuererscheinung. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist schwach hygroskopisch. Es löst sich in Wasser klar und farblos auf und werden aus dieser Lösung mit Silbernitrat weisse, mit Kupferacetat braune, mit Mercuronitrat weisse Fällungen erhalten.

Diisonitrosobuttersaures Silber,



wurde bereitet durch Fällen der wässerigen Lösung von diisonitrosobuttersaurem Baryum mit Silbernitrat, Filtriren und Auswaschen mit kaltem Wasser. Das über Schwefelsäure unter Lichtabschluss getrocknete Salz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0.2352 g Substanz gaben 0.0035 g Silber + 0.1272 g Chlorsilber, oder in Procenten:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_5N_2O_4Ag$
Ag	42.52	42.69 pCt.

α - β -diisonitrosobuttersaures Silber stellt ein weisses, amorphes Pulver dar, welches in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, sich beim Kochen mit demselben unter Schwarzfärbung zersetzt. Von Alkohol wird es selbst beim Kochen weder zersetzt, noch aufgenommen. Beim Erhitzen verbrennt es unter schwacher Verpuffung. Suspensirt man

das Salz in Aether, kocht einige Zeit mit überschüssigem Jodäthyl und filtrirt, so hinterbleiben nach dem Verdunsten der Flüssigkeit weisse Krystalle, die bei 115° sich roth färben, bei 140° unter Gasentwicklung schmelzen und sonst auch alle Eigenschaften des α - β -Diisonitrosobuttersäureäthylesters aufweisen.

Aeusseres Anhydrid der α - β -Diisonitrosobuttersäure, $C_8H_{10}N_4O_7$. Wie schon erwähnt, entsteht bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosoacetessigester neben α - β -Diisonitrosobuttersäureäthylester eine Verbindung, welche beim Verreiben des Reaktionsproduktes mit Baryumcarbonat und Wasser unter Rothfärbung in Lösung geht. Entzieht man dann dieser Lösung mittelst Aether den beigemengten Diisonitrosobuttersäureäthylester, so erhält man eine reine Lösung vom Baryumsalze des äusseren Anhydrids der Diisonitrosobuttersäure. Die Säure selbst wird dann durch Salzsäurezusatz in Freiheit gesetzt, mit Aether extrahirt und durch wiederholtes Auflösen in Aether und Abpressen gereinigt. Die Analyse ergab folgende Werthe:

- I. 0.1436 g Substanz lieferten 26.5 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 727 mm Druck.
 II. 0.2466 g gaben 0.0692 g Wasser und 0.3100 g Kohlensäure.
 III. 0.1983 g » 0.0760 g » (Kohlensäurebest. anormal).
 IV. 0.2615 g » 0.0906 g » » »

Oder in Procenten:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_7$
	I.	II.	
C	—	34.29	35.04 pCt.
H	—	3.12	3.65 »
N	20.94	—	20.44 »

Die Analyse dieser Verbindung ist wegen entstehender Explosionen schwer zu leiten, und wenn sich letztere auch vermeiden lassen (durch äusserst starkes Verdünnen der Substanz mit chromsaurem Blei und Anwendung von zwei Verbrennungsöfen), so entstehen doch stets salpetrige Gase in solchen Mengen, dass es selbst bei äusserst langsamem Verbrennen und Anwendung von langen Spiralen nicht gelang, sie völlig zu reduciren. Es wurde daher, wie übrigens schon bei der Analyse des Diisonitrosobuttersäureäthylesters, durch salpetrige Säurebildung der Kohlenstoffgehalt zu hoch gefunden, oder es ward andere Male durch explosionsartige Gasentwicklung die Absorption der Kohlensäure zu einer unvollkommenen.

Diisonitrosobuttersäureanhydrid krystallisirt in weissen Blättchen von saurem Geschmack und saurer Reaktion, die bei 115° röthlich werden, bei 132°—133° unter Gasentwicklung schmelzen und sich leicht in Wasser und in Aether lösen.

Baryumsalz des Diisonitrosobuttersäureanhydrids. Lässt man eine, wie oben angegeben, dargestellte und gereinigte Lösung dieses Salzes über Schwefelsäure im Vacuum eintrocknen, so entsteht eine amorphe, ziegelrothe Masse, welche das Salz mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser darstellt.

0.1039 g Substanz gaben 0.1021 g BaSO_4 .

	Gefunden	Ber. für $\text{BaC}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_7 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Ba	32.62	32.78 pCt.

Das Salz löst sich mit tiefrother Farbe in Wasser sowie in Alkohol und wird durch Aether aus letzterem Lösungsmittel gefällt. Silbernitrat erzeugt in der wässerigen Lösung einen rothbraunen Niederschlag. Das trockene Salz ist hygroskopisch und bei längerem Aufbewahren unbeständig, indem es nach einiger Zeit seine vollkommene Löslichkeit in Wasser einbüsst. Langsam erhitzt, zersetzt es sich gegen 80° , bei raschem Erhitzen hingegen explodirt es bei 70° unter Feuererscheinung. Durch Schlag konnte es nicht zur Explosion gebracht werden.

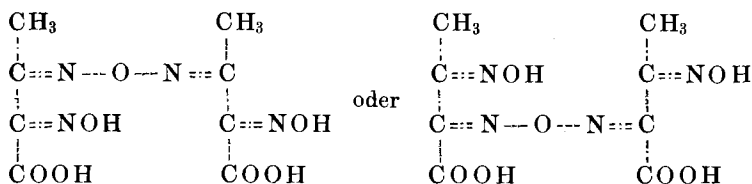
Silbersalz. Das Silbersalz des Diisonitrosobuttersäureanhydrids wurde erhalten durch Fällen der wässerigen Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat, Filtriren, Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen im Vacuum bei Lichtabschluss.

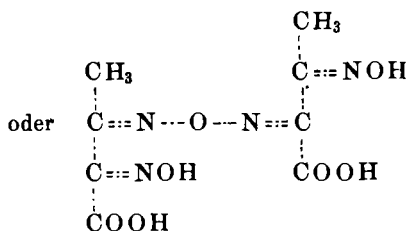
0.6338 g Substanz gaben 0.2818 g Silber, oder:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_7\text{Ag}_2$
Ag	44.46	44.26 pCt.

Das Salz bildet ein amorphes, rothbraunes Pulver, das beim Erhitzen verpufft und in kaltem Wasser unlöslich ist.

Das soeben beschriebene Anhydrid der Diisonitrosobuttersäure ist, wie aus seiner Analyse und aus derjenigen seiner Salze hervorgeht, eine zweibasische Säure, entstanden durch Zusammentritt von 2 Molekülen Diisonitrosobuttersäure unter Abgabe von 1 Molekül Wasser. Da dieses Anhydrid eine zweibasische Säure ist, so kann die Wasserabspaltung unmöglicher Weise auf Kosten der 2 Carboxyle stattgefunden haben, es müssen vielmehr 2 von den 4 vorhandenen Oximiden mit einander in Wechselwirkung getreten sein, so dass drei Constitutionsformeln für diese Verbindung möglich sind, nämlich:





Welche von diesen 3 Formeln die richtige sei, wird sich vielleicht entscheiden lassen, wenn es gelingt, Aether des Isonitrosoacetessigester zu bereiten, und diese dann mit Hydroxylamin behandelt werden.

Was die Entstehungsbedingungen vom Anhydrid anbelangt, so sind zu ihrer Aufklärung mannigfach abgeänderte Versuche angestellt worden; so ist namentlich versucht worden, fertig gebildeten, reinen Diisonitrosobuttersäureäthylester in dasselbe überzuführen, bis jetzt aber ohne Erfolg. Wir hoffen jedoch, in Bälde über die letzte Frage, sowie über die Reduktion des Diisonitrosobuttersäureäthylesters berichten zu können.

Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Meyer.

210. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Coniins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXXVIII.]

(Eingegangen am 15. April.)

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über das Coniin habe ich während der letzten Wochen einige Beobachtungen gemacht, welche ich der Gesellschaft schon heute mittheilen möchte, obwohl die Arbeit noch nicht abgeschlossen ist.

Mit Versuchen beschäftigt, dem Coniin, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$, Wasserstoff zuzuführen, um es in Octylamin, $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$, zu verwandeln, wurde das trockene salzsaure Salz der erstgenannten Base mit Zinkstaub der Destillation unterworfen.

Unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff, dem kleine Mengen eines Kohlenwasserstoffs beigemischt waren, ging eine schwach gelbgefärbte Base in reichlicher Menge über. Dass die Reaction nicht so verlaufen war, wie man erwartet hatte, erhellte schon aus dem Umstande, dass der Wasserstoff, statt sich dem Coniin zuzugesellen, als solcher entwickelt wurde. Bei quantitativen Versuchen ergab sich ferner, dass weit mehr Wasserstoff austrat, als in der Salzsäure des Chlorhydrats enthalten war. Bei der Destillation von 10 g trockenen salzsauren Coniins mit einem Ueberschuss von Zinkstaub (15 g) wurden 1800 cc,