

Camphocarbonsäure wiederum eine Natriumverbindung erhalten. Der Versuch soll zeigen, ob damit die Fähigkeit, Natrium anzulagern, erschöpft ist.

Neben den Versuchen mit Campher werden in analoger Weise solche mit Menthon ausgeführt.

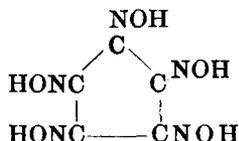
Hr. Herzberg wird über die Untersuchung später an geeigneter Stelle ausführlich berichten.

Leipzig. Zweites (physikalisches) chemisches Laboratorium der Universität.

187. R. Nietzki und H. Rosemann: Ueber die Oxime der Leukonsäure und ihre Reductionsproducte.

(Eingegangen am 27. März.)

Vor einigen Jahren haben Nietzki und Benckiser<sup>1)</sup> gezeigt, dass bei der Behandlung der Krokonsäure mit Hydroxylamin das Pentoxim der Leukonsäure:



entsteht. Daneben bildete sich stets eine Verbindung, deren Analyse für die Formel:  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_5$  sprach. Es wurde damals unentschieden gelassen, ob hier ein Gemenge des Pentoxims mit einem Trioxim der Krokonsäure oder ein einheitlicher Körper vorlag.

Es haben nun die weiteren Versuche die letztere Annahme bestätigt.

Bei der Darstellung der Oxime erwies es sich als vortheilhaft, nicht wie früher von der Krokonsäure, sondern direct von der Leukonsäure auszugehen. Es wurde dabei folgendes Verfahren eingehalten:

30 g krokonsaures Kalium wurde allmählich in 45 g Salpetersäure von specifischem Gewicht 1.39, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, unter Wasserkühlung eingetragen. Die so erhaltene farblose Leukonsäurelösung wird mit Wasser zum halben Liter

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 293.

aufgefüllt und unter Zusatz von 180 g salzsaurem Hydroxylamin erst einige Stunden auf 40—50° und schliesslich noch einen halben Tag auf die volle Wasserbadtemperatur erwärmt. Die in Form eines schwefelgelben Niederschlages ausfallenden Oxime werden in der von Nietzki und Benckiser (l. c.) angegebenen Weise durch Auflösen in Sodalösung und Ausfällen mit Kohlensäure getrennt.

Dabei scheidet sich das Pentoxim vollständig ab und kann durch Waschen mit Wasser und nochmaliges Lösen und Ausfällen rein erhalten werden.

Das zweite Oxim (wir wollen es schlechtweg Tetroxim nennen) wird zunächst aus der Mutterlauge durch Salzsäure abgeschieden.

Löst man es in Natriumcarbonat und sättigt nochmals mit Kohlensäure, so fällt noch etwas Pentoxim aus. Versetzt man die Mutterlauge mit Kochsalz, so scheiden sich lange gelbliche Nadeln eines Natriumsalzes ab.

Dasselbe wurde durch wiederholtes Auflösen und Aussalzen gereinigt.

Säuren schieden daraus das freie Oxim in Gestalt eines gelben Niederschlages aus.

Die Analysen ergaben zu Anfang Zahlen, welche für die früher gefundene Formel  $C_5H_6N_4O_5$  sprachen. Der Wasserstoffgehalt wurde zu 3—3, 2 pCt. gefunden, während jene Formel 2.9, die um zwei Wasserstoffatome ärmere dagegen nur 2.0 pCt. Wasserstoff verlangt.

Der Körper  $C_5H_6N_4O_5$  konnte ein Tetroxim der Krokonsäure sein, es musste dann allerdings eine Umlagerung des Hydroxyls in Ketonsauerstoff, ähnlich wie v. Baeyer dieses bei der Bildung des Phloroglucinoxims annimmt, stattgefunden haben.

Da aber die Oxime nicht wie früher aus Krokonsäure, sondern aus Leukonsäure, und zwar bei Gegenwart überschüssiger Salpetersäure dargestellt wurde, wird die Annahme einer Reduction der Leukonsäure durch das Hydroxylamin um so weniger wahrscheinlich, als Letzteres, wie früher gezeigt wurde, selbst die Krokonsäure zu Leukonsäure oxydirt.

Es lag viel näher, den Körper für das um zwei Wasserstoffatome ärmere Tetroxim der Leukonsäure  $C_5(NOH)_4O$  anzusehen.

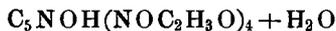
Ein mit besonderer Sorgfalt gereinigtes Product ergab einen Wasserstoffgehalt, welcher für die letztere Formel um 0.7 pCt. zu hoch, für die früher aufgestellte um 0.26 pCt. zu niedrig war. Da die mit Bleichromat ausgeführten Verbrennungen stets einen zu hohen Wasserstoffgehalt ergaben, so scheint damit die Frage zu Gunsten der wasserstoffärmeren Formel entschieden, und die Differenz muss wohl einer schwer zu entfernenden Verunreinigung zugeschrieben werden.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_5H_6N_4O_5$		I.	II.
C	29.70	30.00	29.83	— pCt.
H	2.96	2.00	2.70	— »
N	27.72	28.00	—	27.85 »

Das Tetroxim der Leukonsäure ist dem Pentoxim sehr ähnlich. Es verpufft wie dieses gegen  $160^\circ$ . Durch Erwärmen mit wässriger Hydroxylaminlösung wird es theilweise in das Pentoxim übergeführt.

Das oben erwähnte krystallinische Natronsalz löst sich äusserst leicht in Wasser und wird daraus sowohl durch Kochsalz als durch Alkohol abgeschieden. Es scheinen hier verschiedene Salze gebildet zu werden und der Natriumgehalt ist kein völlig constanter, doch stimmten die meisten Bestimmungen annähernd auf die Formel  $C_5H_2N_4O_5Na_2$ .

Die obwaltenden Differenzen waren vielleicht auch dem Umstand zuzuschreiben, dass sich das Salz nur sehr schwer von anhaftendem Chlornatrium befreien liess. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Tetroxim konnte eine gut charakterisirte Verbindung nicht erhalten werden, doch liess sich eine solche aus dem Pentoxim darstellen. Schlemmt man das Letztere mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid fein an und erwärmt längere Zeit auf  $40-50^\circ$  so löst sich ersteres allmählich auf, aber noch bevor dasselbe gänzlich verschwunden ist, scheiden sich kleine silberglänzende Blättchen aus. Man giesst die Masse, welche stets noch unverändertes Pentoxim enthält, in Wasser und trocknet den ausfallenden Niederschlag bei gelinder Wärme. Der Körper löst sich, wenn auch schwierig, in heissem Benzol und Chloroform, und krystallisirt daraus in hübschen farblosen Nadeln. Da die aus Chloroform krystallisirende Verbindung chloroformhaltig war, so wurde Benzol als Krystallisationsmittel gewählt. Die Analyse stimmte auf die Formel



also auf ein Tetracetylderivat des Pentoxims. Da eine aus Benzol krystallisirte Substanz nicht gut Krystallwasser enthalten kann, so muss hier eine Hydratbildung wie sie beispielsweise bei der Leukonsäure stattfindet, vorliegen.

Der Körper lässt sich nicht unverändert bei  $100^\circ$  trocknen und diese Operation musste deshalb bei einer Temperatur von  $40-50^\circ$  vorgenommen werden.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{13}H_{15}N_5O_{10}$		I.	II.
C	38.90		39.34	— pCt.
H	3.61		3.89	— »
N	17.45		—	17.83 »

Eine wasserfreie Verbindung vor der Formel  $C_{13}H_{13}N_5O_9$  würde 40.73 pCt. Kohlenstoff und 3.45 pCt. Wasserstoff verlangen. Eine Garantie für die Richtigkeit obiger Formel bieten die gefundenen Zahlen nicht, denn ein Körper, welcher bei so niedriger Temperatur getrocknet werden musste, konnte immer noch etwas Benzol zurückhalten.

#### Pentamido-Pentol.

Schon vor mehreren Jahren wurden Versuche zur Reduction der Isonitrogruppen des Pentoxims angestellt, dieselben scheiterten jedoch einerseits an den Schwierigkeiten, mit denen die Beschaffung des Materials verknüpft war und andererseits an der grossen Zersetzlichkeit der entstehenden Producte.

Durch die von Nef aufgefundene bequeme Methode zur Darstellung der Nitranilsäure ist das erstere Hinderniss einigermaassen beseitigt worden, der zweite Umstand, die grosse Veränderlichkeit der Reductionsproducte war jedoch die Veranlassung, dass dieser Theil der Untersuchung mehr als ein halbes Kilo krokonsaures Kalium gekostet hat.

Die Reduction des Leukonpentoxims gelingt bei strenger Einhaltung des folgenden Verfahrens: In eine Lösung von einem Theil Zinnchlorür in 2 Theilen reiner concentrirter Salzsäure wird das noch feuchte Pentoxim sehr allmählig eingetragen. Dabei müssen die gebildeten Klumpen stets sehr sorgfältig zerrührt werden und die eintretende Erwärmung darf  $40^{\circ}$  nicht übersteigen. Das Oxim geht zunächst mit orangerother Farbe in Lösung. Später wird die Flüssigkeit farblos. Fängt die Reaction an träge zu werden, so fügt man noch etwas Zinnchlorürlösung hinzu. Es ist jedoch nicht rathsam mehr als 10—15 g Pentoxim auf einmal zu verarbeiten und es sind alsdann 100—150 g Zinnsalz und die doppelte Menge Salzsäure zur Reduction nöthig. Bei Verarbeitung grösserer Mengen tritt häufig, vermuthlich durch Einwirkung des Pentoxims auf das gebildete Reductionsproduct, eine Braunfärbung der Flüssigkeit ein, welche meistens mit einem Verlust des ganzen Materials gleichbedeutend ist.

Bei einer gut gelungenen Operation wird die Flüssigkeit schliesslich fast farblos, und es scheiden sich kleine ungefärbte Nadeln eines Zinndoppelsalzes aus, welche sich durch Zusatz concentrirter Salzsäure noch vermehren.

Dieses Zinndoppelsalz wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, da aber das gebildete Amin ein Abdampfen seiner Lösung nicht verträgt, ohne völlig versetzt zu werden, darf man von vornherein nur wenig Wasser anwenden, so dass eine möglichst concentrirte Lösung erzielt wird.

Die durch Auswaschen des Schwefelzinns erhaltenen verdünnten Lösungen wurden für die nächste Operation aufgehoben.

In die entzinnte Lösung wurden nun unter starker Kühlung Salzsäuregas eingeleitet, und dadurch ein farbloses in sternförmig gruppirten Täfelchen krystallisirendes Chlorhydrat ausgefällt. Beim Einleiten der Salzsäure muss jede Temperaturerhöhung, sowie ein zu grosser Ueberschuss an Säure vermieden werden, da sonst häufig völlige Zersetzung eintrat.

Das entstandene Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, wird aber aus dieser Lösung sowohl durch concentrirte Salzsäure als auch durch Weingeist leicht abgeschieden. Seine wässrige Lösung bräunt sich beim Erwärmen schnell, ebenso zersetzt sich das trockene Salz schon beim Erwärmen auf 80—100° unter Schwärzung.

Es konnte daher nur im Exsiccator über Kalk getrocknet werden. Die Alkalien ertwickeln mit seiner Lösung direct Ammoniak.

Die Analyse führte zu der Formel:  $C_5H_{17}N_5OCl_4$ .

Berechnet	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C 19.67	19.82	—	—	—	—	— pCt.
H 5.57	5.69	—	—	—	—	»
N 22.91	—	23.32	23.00	23.43	—	»
Cl 46.56	—	—	—	—	46.38	46.60 »

Diese Formel konnte in verschiedener Weise interpretirt werden. Entweder lag hier ein viersäuriges Chlorhydrat des Pentamidopentols,  $C_5(NH_2)_5H(HCl)_4$  vor, welches noch ein Molekül Wasser enthielt, oder es war durch Reduction von nur vier Isonitrosogruppen ein Tetramidoisonitrosopentamethylen von der Constitution:  $C_5H_4(NH_2)_4NOH(HCl)_4$  entstanden.

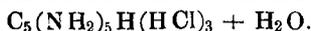
Die letztere Annahme wird durch die vollständige Indifferenz des Körpers gegen weitere Reduction, sowie durch seine Farblosigkeit unwahrscheinlich gemacht.

Sie wird aber fast vollständig beseitigt durch die Existenz des unten beschriebenen zweieinhalbsäurigen Sulfats, durch welche die Fünfsäurigkeit der Base bewiesen wird.

Allerdings gelang es bisher nicht, wasserfreie Salze des Körpers darzustellen, doch kann dieses nicht auffallen, da beim Trocknen jede höhere Temperatur vermieden werden musste.

Löst man das obige Chlorhydrat in Wasser und fügt Alkohol und etwas Aether hinzu, so fällt ein anderes, in farblosen Nadeln krystallisirendes Salz aus.

Die Analyse führte zu der Formel des dreisäurigen Salzes:



Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 22.35	22.67	—	— pCt.
H 5.88	6.10	—	»
N 26.07	—	26.45	»
Cl 38.66	—	—	38.70 »

Das dreisäurige Chlorhydrat färbte sich beim Liegen an der Luft ziemlich schnell grau.

Versetzt man die wässrige Lösung eines Chlorhydrats mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure und darnach mit Weingeist, so scheiden sich farblose, glänzende Blättchen eines Sulfats aus. Die Analyse zeigte, dass hier das normale Sulfat von der Formel:



vorlag.

	Berechnet	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	pCt.
C	14.85	14.46	14.37	—	—	—	»
H	4.45	4.84	4.79	—	—	—	»
N	17.32	—	—	17.31	—	—	»
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60.64	—	—	—	60.49	61.04	»

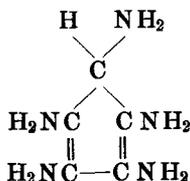
Das Salz ist wie die vorigen in Wasser leicht löslich, schwer löslich in Alkohol. Es ist wohl das beständigste von den Salzen des Pentamins. Platinchlorid erzeugte in den Lösungen der Chlorhydrate keine Fällung. Erst beim Eindunsten schieden sich grosse Krystalle eines Platindoppelsalzes ab, doch war letzteres ausserordentlich zersetzlich und konnte nicht in zur Analyse geeignetem Zustande erhalten werden.

Aus den oben mitgetheilten Analysen geht hervor, dass der den beschriebenen Salzen zu Grunde liegenden Base die Zusammensetzung: C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O oder C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O zukommt.

Da das Leukonsäurepentoxim als ein fünffaches Isonitrosoderivat des Pentamethylens, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, aufgefasst werden kann, so wäre fast zu erwarten gewesen, dass bei der Reduction ein Pentamidoderivat dieses Kohlenwasserstoffs von der Formel: C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> entstehen würde.

Statt dessen war das Pentamidoderivat des um 4 Wasserstoffatome ärmeren Kohlenwasserstoffs C<sub>5</sub>H<sub>9</sub> gebildet worden, welches letzteren wir nach der Analogie mit dem Benzol »Pentol« nennen wollen.

Dem Pentamidopentol muss nothwendigerweise die nachstehende Constitutionsformel zukommen:



Die in dem Pentoxim paarweise vorhandenen Oximgruppen verhalten sich also gerade wie diejenigen eines Chinonoxims der Benzolreihe, denn diese gehen ebenfalls bei der Reduction in Amidoderivate des Benzols, aber nicht in solche des Benzolhydrürs über, eine That- sache, welche fast als Argument gegen die Ketonformel der Chinone ins Feld geführt werden könnte. Wie zu erwarten, reagirt das Pentoxim auf Orthodiketone unter Bildung von Azinen oder Chinoxalinen. Die entstehenden Körper sind jedoch einerseits sehr zersetzlich, anderseits in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich, so dass sie meistens nicht im analysenreinen Zustande erhalten werden konnten. Nur mit Diacetyl erhielten wir ein einigermaassen fassbares Chinoxalin. Fügt man zu der mit essigsauerm Natrium versetzten Lösung des isomeren Amins Diacetyl, so scheiden sich im Laufe von ca. 24 Stunden feine fast schwarze Nadeln aus, welche im durchfallenden Lichte violett erscheinen.

In Alkohol lösen sie sich zu einer braunen Flüssigkeit. Die Substanz konnte aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden, da sie sich bei höherer Temperatur zersetzt, musste sie im exsiccator-trockenen Zustande analysirt werden.

Die Analyse zeigte, dass hier zwei Moleküle Diacetyl auf ein Molekül des Pentamins unter Austritt von zwei Wassermolekülen reagirt hatten. Der niedrige Wasserstoffgehalt liess auf eine gleichzeitig stattgefundene Oxydation schliessen. Die erhaltenen Zahlen lassen sich am besten mit der Formel  $C_{13}H_{13}N_5 + \frac{1}{2}H_2O$  in Einklang bringen.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	62.90	62.52	—	»
H	5.65	5.64	—	»
N	28.22	—	28.11	»

Mischt man wässrige Lösungen von salzsaurem Pentamin und krokonsaurem Kalium, so scheidet sich ein orangefarbiger krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe ist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  zersetzt er sich unter Schwärzung. Er konnte deshalb gleichfalls nur im Exsiccator getrocknet werden und war nicht wasserfrei zu erhalten.

Obwohl die Analyse nur annähernde Resultate ergab, so zeigte sie doch unzweifelhaft, dass hier zwei Krokonsäuremoleküle auf ein Molekül des Pentamins reagirt hatten und ein Azin von der Formel:



entstanden war.

	Berechnet für $C_{15}H_7N_5O_6 + H_2O$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	48.51	47.75	—	
H	2.43	2.69	—	»
N	18.86	—	18.87	»

Bis jetzt ist es nicht gelungen, das Pentamin in Krokonsäure oder Leukonsäure zurückzuführen und dadurch seine Zusammengehörigkeit mit diesen Körpern zu beweisen. Durch salpetrige Säure werden die Salze sofort unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Leukonsäure konnte jedoch in dem Reactionsproduct nicht nachgewiesen werden. Es war vielmehr eine völlige Zersetzung der Substanz eingetreten. Ebenso wenig entsteht Krokonsäure bei der Behandlung des Körpers mit Alkalien.

Tetramido-Oxypentol.

Reducirt man das Tetroxim der Leukonsäure in der oben beschriebenen Weise mit Zinnchlorür und Salzsäure, so geht dasselbe in eine Tetramidoverbindung über. Da das Zinndoppelsalz des Letzteren jedoch viel löslicher ist, als dasjenige des Pentamins, so war die Reindarstellung des Körpers mit noch grösseren Schwierigkeiten verknüpft als bei Jenem.

Die Zersetzung des Zinndoppelsalzes und die Abscheidung des Chlorhydrats geschieht wie beim Tetramin, jedoch musste hier noch viel mehr jede Verdünnung der Flüssigkeit vermieden werden.

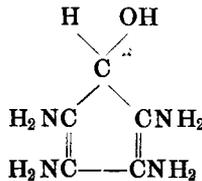
Durch Einleiten von Salzsäuregas in die stark gekühlte Flüssigkeit krystallisiren kleine farblose Oktaeder des Chlorhydrats.

Dasselbe wurde durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol zu der wässrigen Lösung in das schwerer lösliche und darum handlichere Sulfat übergeführt.

Letzteres krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, deren Zusammensetzung im exsiccatorrocknem Zustande der Formel  $C_5H_4O(NH_2)_4(H_2SO_4)_2 + H_2O$  entspricht.

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	16.85	16.67	—	—
H	4.49	4.77	—	—
N	15.72	—	15.90	—
$H_2SO_4$	55.00	—	—	55.01

Der Körper ist somit das viersäurige Salz des Tetramidooxypentols:



In dem oben erwähnten Chlorhydrat wurde nur Chlor und Stickstoff bestimmt und diese Analysen führten zu der Formel des dreisäuren Salzes:  $C_5H(NH_2)_4OH(HCl)_3$

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Cl	42.34	41.80	—
N	22.26	—	22.40

Die Darstellung und Reinigung dieser Tetraminsalze war eine so mühsame und erforderte soviel Material, dass wir auf eine weitere Untersuchung derselben verzichteten.

In seinem Verhalten ist das Tetramin dem Pentamin durchaus ähnlich. Es zersetzt sich wie dieses beim Erwärmen unter Schwärzung und erleidet durch Alkalien sowie bei der Behandlung mit salpetriger Säure ähnliche Veränderungen.

Basel, Universitätslaboratorium.