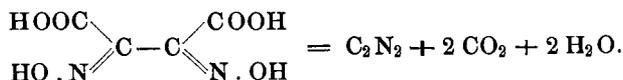




säure bewirkt werden. Die umgekehrte Umwandlung des secundären Oxims in das primäre Isomere wurde dagegen bisher nie beobachtet; auch konnte das dritte Stereoisomere nicht aufgefunden werden.

Um womöglich die räumliche Configuration der betreffenden Oxime zu ermitteln, wurde unter Benutzung der von Hantzsch mit Erfolg angewandten Methode<sup>1)</sup> ihr Verhalten einerseits gegen Essigsäureanhydrid, andererseits gegen Acetylchlorid näher untersucht.

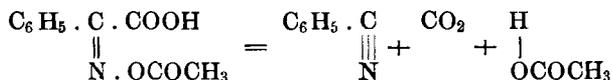
Es hat sich dabei ergeben, dass das primäre Oxim mit Essigsäureanhydrid eine gut krystallisierende, mit Wasser das unveränderte Oxim regenerierende Diacetylverbindung liefert, während hingegen das secundäre Oxim unter denselben Bedingungen schon in der Kälte glatt in Kohlensäure, Cyan und Wasser zerfällt im Sinne der Gleichung:



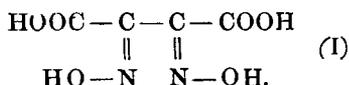
In ganz analoger Weise zerfällt nun auch nach Hantzsch's Untersuchungen<sup>2)</sup> das eine Oxim der Phenylglyoxylsäure und zwar das von der Configuration  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}$ ; nur dass dort die Reaction ge-



wöhnlich in zwei Phasen verläuft, indem zunächst, allerdings stets unter gleichzeitiger Bildung von Benzonitril, ein festes, isolirbares Acetylderivat entsteht, welches sich sodann beim Behandeln mit Sodalösung glatt in Kohlensäure, Benzonitril und Essigsäure zersetzt.



Ueberhaupt findet nach allen bisherigen Erfahrungen ein derartiger Zerfall unter Nitrilbildung stets nur dann direkt statt, wenn in dem betreffenden Oxime das an Stickstoff gebundene Hydroxyl sich mit einer Carboxylgruppe bezw. mit einem Wasserstoffatome in »correspondirender Lage« befindet. Wie leicht zu ersehen, folgt hieraus mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass auch das secundäre Dioxyweinsäuredioxim seine beiden Hydroxyle den beiden Carboxylgruppen zugeneigt enthält; es ist daher  $\alpha\alpha$ -Dioxyweinsäuredioxim:

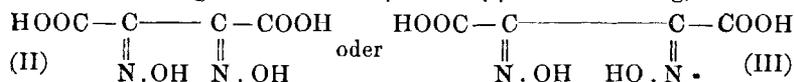


<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 13.

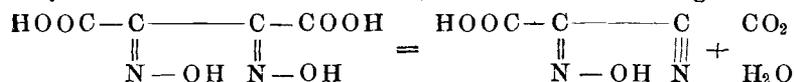
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 41.

Beiläufig mag noch erwähnt werden, das zwischen diesem Oxim und der mithin analogen  $\beta$ -Phenylloximidoessigsäure auch in anderen Beziehungen eine unverkennbare Uebereinstimmung existirt. Ganz wie diese, so stellt auch jenes die stabilere Modification dar, entsteht aber trotzdem ebenfalls nie als primäres Einwirkungsproduct zwischen der Muttersubstanz und dem Hydroxylamin, sondern erst durch Einwirkung von Salzsäure auf das Isomere u. s. w.

Für das primäre Dioxyweinsäuredioxim bleibt somit eine der beiden Configurationen des  $\alpha\beta$ - oder  $\beta\beta$ -Dioxims übrig,



und zwar lässt sich, wenn man vorläufig nur sein Verhalten gegen Essigsäureanhydrid berücksichtigt, zeigen, dass für dasselbe die  $\beta\beta$ -Configuration wahrscheinlicher ist. Den bei der  $\alpha\alpha$ -Verbindung bereits gemachten Erfahrungen gemäss sollte man nämlich erwarten, dass das  $\alpha\beta$ -Oxim bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid theilweise zerfallen müsste, im Sinne der Gleichung:

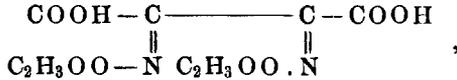


wonach somit ein Derivat der Mesoxalsäure zu erwarten wäre. Allein das ist keineswegs der Fall. Denn, wie schon oben erwähnt, liefert das primäre Oxim mit Essigsäureanhydrid eine gut charakterisirte und verhältnissmässig beständige Diacetylverbindung, während die beiden Carboxylgruppen völlig intact bleiben.

Zu möglichst allseitiger Beleuchtung der Frage nach der Configuration der betreffenden Oxime muss indessen auch ihr Verhalten gegen Acetylchlorid besprochen werden. Dieses Reagens wandelt die beiden Dioxyweinsäuredioxime in ölige Producte um, welche, gleichgültig ob sie aus dem primären oder aus dem secundären Oxim stammen, mit Wasser in Essigsäure und das secundäre Oxim zerfallen, und theils aus diesem Grunde, theils weil sie sich auch sonst in jeder Hinsicht gleich verhalten, als unter einander identisch zu betrachten sind.

Aus diesen Thatsachen folgt jedenfalls, dass das primäre, als  $\beta\beta$ -Dioxim betrachtete Product sich durch Acetylchlorid und nachherige Behandlung mit Wasser in das secundäre  $\alpha\alpha$ -Dioxim umwandeln lässt, welche Reaction ja in ähnlicher Weise auch bei anderen stereoisomeren Oximen beobachtet worden ist. Auch wäre es am einfachsten, daraus, dass dieses ölige Acetat sich mit Wasser zu dem  $\alpha\alpha$ -Dioxim zersetzt, zu schliessen, dass man es hier eben mit dem Diacetat der  $\alpha\alpha$ -Reihe zu thun habe. Trotzdem halte ich es für

wahrscheinlicher, ihm die Configuration des asymmetrischen, im freien Zustande bisher nicht bekannten  $\alpha\beta$ -Dioxims als dessen Diacetat zuzuertheilen:



und zwar aus folgenden Gründen:

Erstens wäre es bei seiner Auffassung als  $\alpha\alpha$ -Diacetat nicht erklärlich, warum das secundäre  $\alpha\alpha$ -Dioxim durch Essiganhydrid nicht auch in dasselbe, an sich ziemlich beständige Acetat übergeht, sondern stets vollständig in Kohlensäure, Wasser und Cyan zerfällt, ein Umstand, der eben darthut, dass sich das echte  $\alpha\alpha$ -Diacetat spontan zersetzt.

Sodann erinnere man sich an die Wirkung des Acetylchlorids auf stereoisomere Aldoxime. Aus denselben werden nach Hantzsch, gleichviel ob man vom  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Oxim ausgegangen ist, stets zunächst gleichmoleculare Mengen von  $\alpha$ -Acetat und  $\beta$ -Chlorhydrat erzeugt <sup>1)</sup>; d. i. es wird durch Acetylchlorid, richtiger durch die bei der Acetylierung freiwerdende Salzsäure, die eine Hälfte der Moleküle durch Drehung des Oximhydroxyls in die andere Configuration gebracht. So wird man auch die Reaction dieses Säurechlorids auf die Dioxime aufzufassen haben; nur dass das, was dort bei den Monoximen in zwei gesonderten Molekülen vor sich geht, hier innerhalb eines einzigen Moleküles sich vollzieht: sowohl aus  $\alpha\alpha$ -Dioxim als auch aus  $\beta\beta$ -Dioxim wird danach das Acetat des  $\alpha\beta$ -Dioxims entstehen.

Wird das feste Acetylderivat des primären  $\beta\beta$ -Dioxims und das soeben besprochene, als  $\alpha\beta$  angesehene, ölige Acetat mit Sodalösung oder mit Natronlauge behandelt, so ergeben sie Resultate, welche in gewisser Hinsicht nicht unerheblich von denjenigen abweichen, welche nach Analogie mit den Benzildioximen und den Phenyl-oximidoessigsäuren zu erwarten waren. Bekanntlich werden nach den Untersuchungen von V. Meyer und K. Auwers die Acetylverbindungen des  $\alpha\alpha$ - und  $\alpha\beta$ -Benzildioxims <sup>2)</sup> von Alkalien einfach verseift, während das Acetylderivat des  $\beta\beta$ -Dioxims beim Behandeln mit Natronlauge schon in der Kälte ein Anhydrid liefert, wodurch eben die  $\beta\beta$ -Configuration desselben begründet wird. Andererseits verseift sich, wie Hantzsch jüngst dargelegt hat, das Acetylderivat der  $\alpha$ -Phenylloximidoessigsäure sowohl mit Alkalien wie mit Alkalicarbonaten zu unverändertem  $\alpha$ -Oxim, während das entsprechende  $\beta$ -Derivat mit Natron das  $\beta$ -Oxim regenerirt, durch Alkalicarbonate hingegen in Kohlensäure, Benzonitril und Essigsäure zerfällt. Allein die Acetyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 39.

<sup>2)</sup> Zur Nomenclatur, s. a. Hantzsch, diese Berichte XXIII, 29.

verbindungen der Dioxyweinsäuredioxime liefern beide, und zwar ebensowohl mit Alkalien wie mit Alkalicarbonaten ein und dieselbe Säure von der empirischen Zusammensetzung  $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$  und die mithin 1 Molekül Kohlensäure und  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser weniger enthält als die Dioxyweinsäuredioxime selbst. Da das halbe Molekül Wasser indess nachweislich nicht in die Constitutionsformel aufzunehmen ist, so ist diese Säure sicher als ein intramolecular gebildetes Anhydrid aufzufassen.

Es muss offen gestanden werden, dass die Erklärung dieser Thatsache zur Zeit eine gewisse Schwierigkeit darbietet. Denn ob schon die Entstehung einer solchen anhydridartigen Verbindung aus dem primären Oxim bezw. aus dessen Diacetat an sich nur eine sehr willkommene Bestätigung der  $\beta\beta$ -Configuration des letzteren wäre, so wird die Beweiskraft dieses Arguments selbstverständlich dadurch paralysirt, dass auch das acetylrte secundäre Oxim, d. i. das als Diacetat des  $\alpha\beta$ -Dioxims angesehene Oel unter denselben Bedingungen dasselbe Product liefert <sup>1)</sup>.

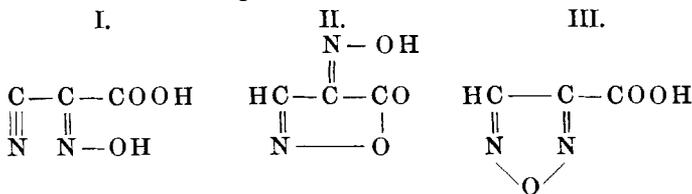
Es bleibt eben nur die Annahme übrig, dass alle stereoisomeren Acetylderivate der Dioximidobernsteinsäure, welcher Configuration sie auch entsprechen mögen, durch Alkalien oder Alkalicarbonate zuerst in Derivate von ein und derselben Configuration verwandelt werden, und zwar von derjenigen, welche freiwillig durch intramolecularen Austritt von Wasser (und von Kohlendioxyd) die fragliche neue Säure zu erzeugen vermag. Dass dies die  $\beta\beta$ -Configuration sein wird, ist von vornherein aus Analogiegründen wahrscheinlich, ist aber auch zu beweisen durch Ermittlung der

Constitution der Säure  $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ .

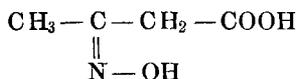
Zunächst mag bemerkt werden, dass die Säure ausser in der oben angedeuteten Weise, auch als constant auftretendes Nebenproduct bei der Darstellung des primären Oxims erhalten wird, wobei sie wahrscheinlich durch partiellen Zerfall des letzteren entsteht. Das halbe Wassermolekül, welches sich bis jetzt nicht ohne gleichzeitige Zersetzung des Körpers (auch nicht durch Umkrystallisiren aus wasserentziehenden Lösungsmitteln) entfernen liess, ist trotzdem nur als Krystallwasser aufzufassen, da es in den Silbersalzen der Säure, den Analysen zufolge, nicht mehr vorkommt. Die Verbindung muss somit aus dem Dioxim durch Austreten nicht nur von 1 Molekül Kohlen-

<sup>1)</sup> Weit entschiedener für die  $\beta\beta$ -Configuration des ursprünglichen Dioxims spricht der Umstand, dass dasselbe bisweilen, allerdings erst nach monatelangem Stehen, von selbst in die sogleich zu behandelnde Säure  $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$  übergeht, was bei dem secundären Dioxim bisher nie beobachtet worden ist.

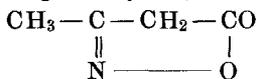
säure, sondern auch von 1 Molekül Wasser entstanden sein. Von den verschiedenen, hiernach möglichen Constitutionsformeln kommen indessen ernstlich nur die drei folgenden in Betracht:



Die Formel I ist indessen von vornherein zu verwerfen, und zwar deshalb, weil die Säure beim Kochen mit Alkalien kein Ammoniak abspaltet und auch beim längeren Stehen mit concentrirter Schwefelsäure nicht verändert wird, sich also keineswegs wie ein nitrilartiger Körper verhält<sup>1)</sup>. Für die zweite Formel würde vielleicht der Umstand sprechen, dass das nahe verwandte Oxim des Acetessigesters:



überhaupt nur als lactonartiges Anhydrid, als Methylisoxazol, existirt:



Allein es ist nicht einzusehen, warum bei dieser Formel (II), welche doch ein freies Oximhydroxyl aufweist, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid — wie später eingehender dargelegt wird — kein Acetylderivat liefert; denn eine so constituirte Verbindung würde sich wohl mindestens ebenso gut wie die ursprünglichen Oxime acetyliren lassen.

Diese Indifferenz gegen die genannten Reagentien wird dagegen bei der Formel III leicht verständlich. Auch dem Verhalten der Säure gegen Basen wird die dritte Formel gerechter als die zweite; denn wie im Folgenden gezeigt wird, besitzt der Körper stark saure Eigenschaften und reagirt sogar unter Umständen als eine zweibasische Säure. Danach ist seine Constitution eindeutig im Sinne der Formel III bestimmt; das intramoleculare Anhydrid ist genau wie das des  $\beta\beta$ -Benzildioxims gebildet und enthält denselben charakteristischen Ring, welcher von Wolff<sup>2)</sup> als *Furazan*, nach der früher von Hantzsch vorgeschlagenen Nomenclatur<sup>3)</sup> etwas prägnanter als *Azoxazol* zu bezeichnen ist. Die Säure ist also *Furazan-* oder *Azoxazolcarbonsäure*.

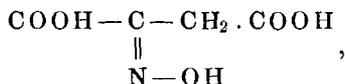
<sup>1)</sup> Man vergleiche das Verhalten der ähnlich constituirten Cyannitrosobuttersäure Wolff's,  $\text{CN} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  (Ann. Chem. Pharm. **260**, 79).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. **260**, 100.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. **249**, 1.

Dass es bisher nie gelungen ist, aus den Dioximen Wasser ohne gleichzeitigen Austritt von Kohlensäure zu entfernen, kann nicht sehr auffallen, wenn man Folgendes bedenkt:

Wie gerade in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt worden ist, spaltet das  $\beta$ -Monoxim der Bernsteinsäure,



sehr leicht das dem Oximhydroxyl abgewandte Carboxyl als Kohlensäure ab. Das  $\beta\beta$ -Dioxim der Bernsteinsäure, welches ja stets vor der Bildung der Furazancarbonsäure vorhanden sein muss, enthält nun

die zum Zerfall geeignete Configuration  $\begin{array}{c} \text{COOH} - \text{C} - \\ \parallel \\ \text{N} - \text{OH} \end{array}$  zweimal,

wird also noch leichter als das Monoxim Kohlensäure verlieren, und so statt der zu erwartenden Furazandicarbonsäure die Monocarbonsäure erzeugen <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Viel bemerkenswerther ist der Umstand, dass ganz analog constituirte und auch analog configurirte Oxime sich unter ganz analogen Bedingungen doch ganz verschieden verhalten. Das Oxim der Acetessigsäure existirt nur als inneres Oximanhydrid von grosser Beständigkeit (Methylisoxazolone); das verwandte  $\beta$ -Oxim der Oxalessigsäure (die  $\beta$ -Oximidobernsteinsäure) besteht in freiem Zustande, und anhydrisirt sich nur schwierig und in anderem Sinne, nämlich zu einem Dicarbonsäureanhydrid; auch zerfällt es nach Abspaltung des einen Carboxyls nicht, wie das Product aus Acetessigäther,

in ein inneres Oximanhydrid, d. i. in Isoxazolone,  $\begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH}_2 - \text{CO} \\ \parallel \quad \quad \quad | \\ \text{N} - \text{O} \end{array}$ , sondern

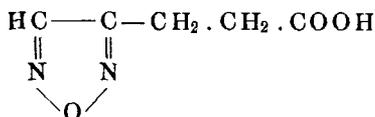
sogleich weiter in Wasser und Cyanessigsäure. Im letzteren Falle tritt der verschiedene Einfluss von Methyl und Wasserstoff auf die Beständigkeit des Isoxazolrings in ganz gleicher Weise zu Tage, wie dies für die Isoxazole aus Benzoylacetone und Benzoylaldehyd (diese Berichte XXIII, 505) auf Grund von Claisen's Versuchen von mir gezeigt worden ist. Das dem Stickstoff benachbarte Methyl verhindert, wie bekannt, die Bildung der

Configuration  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{N} \end{array}$  und damit den Zerfall des Isoxazolrings, während

ein an derselben Stelle befindliches Wasserstoffatom umgekehrt wirkt und durch Aufspaltung des Ringes zunächst die Configuration  $\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{N} \end{array}$  und

aus dieser Cyanide erzeugt. Endlich verhält sich wieder anders als das Monoxim der Bernsteinsäure ihr hier besprochenes Dioxim; bei diesem reagiren unter Wasseraustritt weder die beiden Hydroxyle der Carboxylgruppen, noch je eines derselben mit einem Oximhydroxyl, sondern die beiden Oximhydroxyle untereinander.

Schliesslich mag nicht unerwähnt bleiben, dass L. Wolff in seiner wiederholt citirten, interessanten Abhandlung<sup>1)</sup> beiläufig einen Körper erwähnt, der durch Oxydation der Furazanpropionsäure,



mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung entsteht und die oben durch Formel III ausgedrückte Constitution haben soll. Dieser Körper löst sich in kalter Natronlauge mit gelber Farbe auf und liefert dabei eine neue (isomere?) Säure, deren Schmelzpunkt bei etwa 103° liegt und somit ziemlich nahe mit dem meiner Furazancarbonsäure übereinstimmt.

Da indessen Wolff in der eben citirten Abhandlung diese Säure noch nicht näher beschreibt, war es bis jetzt nicht möglich, ihre Identität bezw. Nichtidentität mit der meinigen zu constatiren. Doch ist die Identität dieser aus Furazanpropionsäure durch Oxydation direct erhaltenen Säure mit meiner Furazancarbonsäure schon deshalb ziemlich unwahrscheinlich, weil letztere durch Permanganat in schwefelsaurer Lösung schon in der Kälte sehr rasch zerstört wird.

Aber auch nicht alle Dioxime mit Nachbarstellung der beiden Oximgruppen reagiren übereinstimmend. Das von Wolff beschriebene Dioxim  $\text{CHNOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  giebt zwar »Furazanpropionsäure«,



aber gerade durch die entgegengesetzten

Mittel, durch welche das Dioxim der Bersteinsäure Furazancarbonsäure liefert, nämlich nicht durch Einwirkung von Natron auf die Diacetate, sondern von concentrirter Schwefelsäure auf das freie Dioxim. Umgekehrt spaltet bei der Wolff'schen Säure das Natron den Furazanring auf, indem es die obige Säure in Cyannitrosobuttersäure,  $\text{CN} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , überführt, was bei der hier behandelten Säure nicht geschieht.

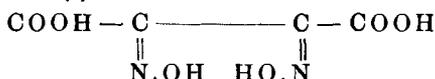
Alle diese leicht noch weiter zu verfolgenden Verschiedenheiten im Verhalten scheinbar sehr nahe verwandter Körper zeigen eben vorläufig nur besonders schlagend den grossen, noch ziemlich unerklärten Einfluss der im Moleküle enthaltenden Gruppen aufeinander; oder, stereochemisch gesprochen, den Einfluss derselben nicht nur auf ihre durch Raumformeln ausdrückbare relative Lage, sondern viel mehr noch auf ihre bisher durch Formeln nicht wiederzugebende absolute Entfernung im Molekül.

A. Hantzsch.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 260, 79.

## Experimenteller Theil.

## 1. Primäres Dioxyweinsäuredioxim.

 $\beta\beta$ -Dioximidobbernsteinsäure.

Dieser Körper ist, wie oben angedeutet, schon vor acht Jahren von Ad. Müller dargestellt worden, und zwar durch Behandeln des Natriumdioxytartrats mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem salpetersaurem Hydroxylamin, worin sich das Salz bei längerem Stehen löst. Die Lösung wird dann mit Silbernitrat gefällt, das ausgeschiedene Silbersalz mittelst Salzsäure zerlegt und die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit über Schwefelsäure eingedunstet. Diese Methode ergibt zwar das Oxim in sehr reinem Zustande, allein sie ist nach meiner bisherigen Erfahrung ziemlich zeitraubend, ohne dass dafür die Ausbeute eine recht befriedigende wäre<sup>1)</sup>. Es erschien daher wünschenswerth, eine bequemere Darstellungsmethode aufzusuchen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die sogenannte Nitroweinsäure — durch deren Zersetzung bekanntlich die Dioxyweinsäure entsteht, unter den verschiedensten Bedingungen mit Hydroxylaminsalz behandelt; allein bis jetzt ohne den gewünschten Erfolg. Dagegen hat sich das folgende Verfahren für die Darstellung des fraglichen Oxims als zweckmässig bewährt:

Käufliches Natriumdioxytartrat<sup>2)</sup> (1 Mol.) wird mit etwas mehr als 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin zusammengebracht, das Gemenge in möglichst wenig kalter verdünnter Salzsäure (vom specifischen Gewicht 1.03 bis 1.04) gelöst und die Lösung etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, worauf die nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit mit Aether 10 bis 12 mal energisch ausgeschüttelt wird. Die ersten Aetherauszüge sind gewöhnlich etwas gelbgefärbt und werden zweckmässig besonders verarbeitet. Die ätherische Lösung des Oxims wird jetzt mit entwässertem Natriumsulfat (nicht Calciumchlorid) getrocknet und dann aus einem Kolben im Wasserbade verdampft. Nachdem der Aether zu  $\frac{4}{5}$  übergegangen ist, wird die Destillation unterbrochen. Das vollständige Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade ist zu vermeiden, um einer

<sup>1)</sup> Beispielsweise wurden 7,5 g reines Natriumdioxytartrats mit 4 Mol. Hydroxylaminnitrat unter genauer Einhaltung der von Müller gegebenen Vorschriften behandelt. Erst nach 8 tägigem Stehen hatte sich das Salz vollständig gelöst, und es wurden schliesslich nur 20 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Dioxyweinsäureoxim gewonnen.

<sup>2)</sup> Von der »Gesellschaft für chemische Industrie« zu Basel freundlichst zur Verfügung gestellt.

Umwandlung in das isomere Oxim vorzubeugen. Der Rückstand wird dann in eine flache Schale gegossen, durch Hineinstellen in Eis oder Schnee möglichst rasch abgekühlt und sofort im Vacuum über Schwefelsäure verdampft. Sobald die Krystallisation beginnt, wird etwa die dreifache Menge trockenes Chloroform unter Umrühren hinzugegeben, wobei sich das Oxim so gut wie vollständig abscheidet, während die als Nebenproduct immer entstehende Furazancarbonsäure in die Lösung bleibt. Die bei gut gelungener Operation völlig schnee- weisse Krystallmasse wird möglichst schnell abgesogen, ausgepresst und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Behufs weiterer Reinigung wird der entwässerte Körper in absolutem Aether gelöst, welcher sehr wenig einer gelblichen amorphen Substanz zurücklässt, und nach dem Filtriren mit Chloroform bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach einiger Zeit schießt das Oxim in prachtvollen, wasserhellen Krystallen an. Die Ausbeute an reinem Oxim beträgt bei genauer Einhaltung der obigen Bedingungen circa 30 pCt. der Theorie oder 20 pCt. des angewandten Natriumsalzes. Die Methode erfordert zwar grössere Vorsicht als die Müller'sche, nimmt aber dafür viel weniger Zeit in Anspruch.

$\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäure bildet grosse farblose Prismen, welche in Wasser und Alkohol zerfliesslich und auch in Aether sehr leicht löslich sind, dagegen von Benzol, Petroläther und Chloroform auch beim Erwärmen nicht aufgenommen werden. Der Körper enthält Krystallwasser und zwar in wechselnder Menge, je nach den Lösungsmitteln, aus welchen er krystallisirt. Aus einem Gemisch von Aether und Chloroform auf die oben genannte Weise krystallisirt, enthält er 2 Mol. Wasser.

Ber. für $C_4H_4N_2O_6 + 2H_2O$	Gefunden
2 $H_2O$ 16.98	17.02 pCt.

Aus Aether krystallisirte Präparate lieferten bei der Wasserbestimmung untereinander weniger zustimmende Zahlen; danach schwankte der Wassergehalt von 2 bis zu 4 Mol., ohne dass es mir geglückt wäre, die Ursache dieser Unregelmässigkeiten aufzufinden. Die aus Wasser krystallisirte Substanz enthält endlich 4 Mol. Wasser.

Ber. für $C_4H_4N_2O_6 + 4H_2O$	Gefunden
4 $H_2O$ 29.03	28.64 pCt.

Die über Schwefelsäure im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz ist wasserfrei. Die Analyse bestätigt die Formel  $C_4H_4N_2O_6$ .

Ber. für $C_4H_4N_2O_6$	Gefunden	
	I.	II.
C 27.28	27.66	— pCt.
H 2.27	2.44	— »
N 15.90	—	15.42 »

Das aus Wasser krystallisirte Oxim schmilzt zwischen  $70 - 75^{\circ}$ , das aus Aether-Chloroform erhaltene bei etwa  $90^{\circ}$  unter lebhafter Gasentwicklung und die über Schwefelsäure entwässerte Substanz erst bei  $145 - 150^{\circ}$  unter gleichzeitiger Verkohlung. Müller giebt für seine Diisonitrobernsteinsäure den Schmelzpunkt  $128 - 130^{\circ}$  an. Diese Angabe bezieht sich wahrscheinlich auf ein noch nicht völlig entwässertes Präparat, da, wie ich gefunden habe, der Schmelzpunkt sich allmählich erhöht in dem Maasse, wie das Wasser fortgeht. Uebrigens wird der Schmelzpunkt schon durch geringe Verunreinigungen ziemlich herabgedrückt und gleichfalls bei langsamem Erhitzen leicht etwas niedriger gefunden. Und da das  $\beta\beta$ -Dioxim in jeder anderen Hinsicht genau dieselben Eigenschaften zeigt, welche nach Müller der von ihm dargestellten Diisonitrosobernsteinsäure zukommen, so kann an der Identität beider Substanzen nicht gezweifelt werden. Zum Ueberfluss wurde das Oxim aus Natriumdioxytartrat und salpetersaurem Hydroxylamin genau nach den Angaben Müller's bereitet. Es zeigte nach der Entwässerung den Schmelzpunkt  $145^{\circ}$ .

Der Körper ist eine starke zweibasische Säure. Seine wässrige Lösung besitzt einen stark sauren Geschmack, röthet Lackmus und erzeugt mit Carbonaten eine lebhafte Kohlensäureentwicklung. Das krystallisirte Oxim ist sowohl in Alkalien als auch in Säuren leicht löslich. Die Salze sind grösstentheils wasserlöslich. Schwer löslich sind die Silber-, Blei und Calciumsalze.

Das Silbersalz,  $C_4H_2N_2O_6 Ag_2$ , ist schon von Müller dargestellt und analysirt worden. Es wird aus einer verdünnten Lösung der Säure beim Zusatz von Silbernitrat gefällt und bildet lange feine, rein weisse Krystallnadeln. Es ist wasserfrei und ziemlich lichtbeständig. Bei vorsichtigem Erhitzen wird es zwischen  $140 - 150^{\circ}$  unter Dunkelfärbung und heftiger Verstäubung zersetzt.

Zur Charakteristik der Säure wurde noch das besonders schön krystallisirende Calciumsalz,  $C_4H_2N_2O_6 Ca + 4H_2O$ , untersucht. Es schießt aus der wässrigen, nicht zu concentrirten Lösung der Säure nach Zusatz von Calciumacetat in Form von mikroskopischen, sechseckigen Tafeln an. Das Salz verliert bei  $95 - 100^{\circ}$  2 Moleküle Wasser und wird bei höherer Temperatur allmählich zersetzt.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_4H_2N_2O_6 Ca + 4H_2O$		I.	II.
Ca	13.98	13.95	14.04 pCt.
$2H_2O$	12.59	12.15	—

In der wässrigen Lösung der Säure erzeugt ferner: Baryumacetat keinen, aber überschüssiges Barythydrat einen weissen, voluminösen, in verdünnter Essigsäure leicht löslichen Niederschlag; Ferrosulfat keine Fällung, aber beim nachherigen Zusatz von sehr wenig Natron-

lauge eine intensiv violettrothe Färbung. Ferrichlorid eine dunkelrothe Färbung, und Kupferacetat einen anfangs schmutziggrünen, bald braun werdenden Niederschlag.

Aus kochendem Wasser lässt sich die Säure, wenn völlig rein, unverändert umkrystallisiren. Auch durch kochende verdünnte Alkalien wird sie nicht zersetzt, sondern lässt sich nach dem Ansäuern mit Aether unverändert extrahiren.

Dagegen ist sie gegen Säuren viel unbeständiger und wird besonders durch concentrirte Salzsäure schon in der Kälte glatt in das isomere  $\alpha\alpha$ -Dioxim umgewandelt.

Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. Diacetylverbindung. Die entwässerte Säure ist in Essigsäureanhydrid ziemlich schwer löslich. Es wurde daher ein Versuch gemacht, die beiden Körper in ätherischer Verdünnung auf einander einwirken zu lassen, allein ohne Erfolg; denn nach dem Verdampfen des Aethers krystallisirte das Oxim mit unveränderten Eigenschaften wieder aus. Wird aber die fein gepulverte Säure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid übergossen und 1—2 Tage in gut verstopftem Reagenzrohr unter zeitweisem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur oder noch besser bei 0° stehen gelassen, so löst sie sich allmählig völlig auf und hinterlässt beim Verdampfen des überschüssigen Anhydrids im Vacuum über Alkalihydrat einen schönkrystallisirten Rückstand, welcher zur völligen Entfernung der letzten Spuren von Essigsäureanhydrid auf Thon abgepresst und mit Benzol wiederholt gewaschen wird. Man erhält so, aber nur wenn ganz reines Oxim angewandt worden war, ein analysenreines Präparat.

Die neue Verbindung bildet platte Nadeln oder rhombische Tafeln, welche bei etwa 150° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Benzol nicht löslich. Da sie mit Schwefelsäure behandelt Essigsäure sehr leicht abspaltet, muss sie eine Acetylverbindung sein, und zwar der Analyse zufolge ein Diacetat:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_4H_3N_2O_6(COCH_3)$	$C_4H_2N_2O_6(COCH_3)_2$	I.	II.
N	12.84	10.77	11.00	10.91 pCt.

Wie zu erwarten, ist der Körper ziemlich unbeständig. Schon bei längerem Stehen im Exsiccator oder an der Luft verliert er allmählig an Gewicht und spaltet Essigsäure ab. Er ist wie die Muttersubstanz eine starke Säure. Besonders charakteristisch ist das Silbersalz, welches aus der frisch bereiteten wässrigen Lösung durch Silbernitrat als krystallinischer, aus schön ausgebildeten, rechteckigen Tafeln bestehender Niederschlag gefällt wird.

Näher untersucht wurde das Verhalten des Körpers gegen Wasser, sowie gegen Natriumcarbonat und Natriumhydrat.

Wird die Substanz in wenig Wasser gelöst und die Lösung bei Zimmertemperatur verdampft, so zerfällt sie rasch in Essigsäure und das ursprüngliche Oxim, welches nach kurzer Zeit sehr schön auskrystallisirt und ohne Schwierigkeit identificirt werden kann. Hiernach ist mithin der Körper als ein Abkömmling des unveränderten, primären  $\beta\beta$ -Dioxims aufzufassen.

Von einer wässrigen Sodalösung wird die Acetylverbindung unter lebhafter Kohlensäureentwicklung aufgenommen. Wird die gelblich gefärbte Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert, so hinterbleibt nach Verdampfen des Aethers ein farbloses Oel von sauren Eigenschaften, welches nur sehr langsam und unvollständig erstarrt. Um dasselbe zu reinigen, wurde es in wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und dann mit Silbernitrat versetzt, wobei ein intensiv gelb gefärbtes, feinkörniges Silbersalz ausfiel. Dieses wurde getrocknet, analysirt (siehe unten) und mit etwas weniger als der äquivalenten Menge verdünnter Salzsäure zerlegt. Das vom Chlor-silber ablaufende Filtrat, im Vacuum verdampft, lieferte nach einiger Zeit eine feste, schön krystallisirende Säure, welche sich in jeder Hinsicht mit der später eingehender zu erwähnenden Furazancarbonsäure als identisch erwies. Es wird also bei der Verseifung des Acetylkörpers mittelst Soda gleichzeitig Kohlensäure und Wasser abgespalten.

Ein ganz ähnliches Verhalten wie gegen Sodalösung zeigt die Acetylverbindung auch gegen verdünnte Natronlauge. Um die dabei entstehende neue Säure zu isoliren, wird zweckmässig die alkalische Lösung des Acetylkörpers nach Ansäuern mit Salpetersäure direct mit Silbernitrat gefällt, und alsdann das Silbersalz durch Salzsäure zerlegt. Man erhält so ebenfalls Furazancarbonsäure.

Verhalten der  $\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäure gegen Acetylchlorid. In ätherischer Verdünnung wirkt Acetylchlorid ebenso wenig, wie Essigsäureanhydrid ein. Wenn man aber die fein gepulverte Säure mit überschüssigem Acetylchlorid längere Zeit unter häufigem Umschütteln stehen lässt, so wird auch hier schliesslich eine vollständige Lösung bewirkt. Beim Verdampfen der Flüssigkeit im Vacuum über Kali resultirt ein zähes, beinahe farbloses Oel, dem bisweilen sehr geringe Mengen eines festen, krystallinischen Körpers beigemischt sind. Das Oel stellt zweifelsohne eine Acetylverbindung dar, da Essigsäure daraus ohne Schwierigkeit abgespalten werden kann. Allein da alle Versuche, den Körper in fassbarem Zustande zu erhalten an seinen unliebsamen Eigenschaften scheiterten, habe ich auf eine Analyse desselben vorläufig verzichten müssen.

Schon beim Stehen an der Luft oder noch schneller beim Zusatz einiger Tropfen Wasser wird das Oel verseift, liefert aber, ausser Essigsäure, als zweites Spaltungsproduct nicht das ursprüngliche,

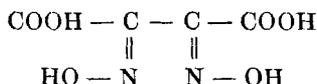
sondern das damit isomere, secundäre  $\alpha\alpha$ -Dioxim. Beim Behandeln mit Natriumcarbonat löst sich das Oel unter lebhafter Gasentwicklung. Die gelbe Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, und hinterliess nach vorsichtigem Verdunsten des Aethers ein farbloses, nach Essigsäure stark riechendes Oel, welches im Vacuum bald zu schönen Eisblumenartig-gruppirtten Nadelchen erstarrte, welche bis  $101^{\circ}$  schmolzen und sich ebenfalls mit der Furzancarbonsäure als identisch erwiesen.

Ber. für $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden.
N 22.76	22.99 pCt

Dießelbe Säure entsteht auch, wenn die ölige Acetylverbindung in verdünnter Natronlauge bei niedriger Temperatur gelöst, und das Reactionsprodukt in der eben beschriebenen Weise isolirt wird.

Ber. für $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
C 29.27	29.29 pCt.
H 2.44	2.52 »

## 2. Secundäres Dioxymeinsäuredioxim, $\alpha\alpha$ -Dioximidobersteinsäure



Wie schon oben erwähnt, wird das primäre Oxim unter Umständen, besonders wenn nicht völlig rein, sehr leicht in seine isomere Modification umgewandelt. Diese Neigung thut sich häufig schon bei der Darstellung des ersterwähnten Körpers in sehr unliebsamer Weise kund, z. B. wenn beim Verdampfen der ätherischen Lösung des primären Oxims der Rückstand zu concentrirt wird, bezw. die Temperatur zu hoch steigt, oder wenn das auskrystallisirte Oxim nicht rasch genug getrocknet wird. Ja, bisweilen verflüssigte sich sogar das bereits abgesogene, nahezu trockene Oxim beim Auspressen auf der Thonplatte plötzlich von einem Punkte aus<sup>1)</sup>, ohne dass es alsdann geglückt wäre, die einmal begonnene Umwandlung aufzuhalten.

Am zweckmässigsten wird das secundäre Oxim in der Weise dargestellt, dass die primäre Dioximidobersteinsäure in der eben genügenden Menge concentrirter rauchender Salzsäure gelöst und so

<sup>1)</sup> Die Umwandlung des bereits im festen Zustande erhaltenen Oxims wird immer von einer vorübergehenden Verflüssigung desselben begleitet, welche aller Wahrscheinlichkeit nach dadurch zu erklären ist, dass das primäre Oxim mehr Krystallwasser gebunden enthält, als das immer nur mit 2 Mol. Wasser krystallisirende secundäre. Letzteres wird daher bei der Umwandlung in der jetzt frei gewordenen überschüssigen Wassermenge gelöst und erst nach dem Verdampfen derselben in festem Zustande erhalten.

einige Zeit sich selbst überlassen wird. Bald beginnt die Ausscheidung des secundären Dioximes, welches in Salzsäure etwas schwerer löslich ist, als das primäre. Zur Vervollständigung der Krystallisation lässt man einige Stunden stehen; dann wird abgesogen, mit ein wenig concentrirter Salzsäure nachgewaschen und auf Thon getrocknet. Die Umwandlung lässt sich übrigens auch dadurch bewirken, dass man die absolut ätherische Lösung mit trockener gasförmiger Salzsäure sättigt oder mit Phosphorpentachlorid einige Zeit stehen lässt; nur sind die so erhaltenen Producte weniger rein. Wie oben erwähnt, lässt sich endlich das primäre Dioxim indirekt in sein Isomeres überführen durch Einwirkung von Acetylchlorid und nachherige Verseifung der öligen Acetylverbindung mit Wasser.

$\alpha$ -Dioximidobernsteinsäure bildet kleine warzenförmige, harte Krystallaggregate, welche im Allgemeinen die Löslichkeitsverhältnisse des isomeren Oxims zeigen, mithin in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht, in Chloroform, Benzol und Petroläther gar nicht löslich sind. Wird die ätherische Lösung mit Chloroform bis zur beginnenden Trübung versetzt, so scheidet sich das Oxim gewöhnlich als ein Oel ab, welches erst nach längerer Zeit erstarrt. Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche im Exsiccator selbst bei Evacuirung nicht fortgehen, wohl aber und zwar sehr schnell schon bei 40—45° C.

	Berechnet	Gefunden			
	für $C_4H_4N_2O_6 + 2H_2O$	I.	II.	III.	IV.
C	22.64	22.87	—	—	— pCt.
H	3.77	3.90	—	—	— »
N	13.21	—	13.60	—	— »
$2H_2O$	16.98	—	—	16.81	17.03 »

Die bei 40—45° bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz ergab bei der Analyse auf die Formel  $C_4H_4N_2O_6$  passende Werthe:

	Ber. für $C_4H_4N_2O_6$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	27.28	27.67	27.30	—	— pCt.
H	2.27	2.36	3.04 <sup>1)</sup>	—	— »
N	15.90	—	—	16.05	15.89 »

Die entwässerte Substanz verkohlt unter stürmischer Gasentwicklung, wie das Isomere, zwischen 145—150°; die wasserhaltige schmilzt nicht wesentlich tiefer. Auch in seinem chemischen Verhalten sowie bezüglich der Löslichkeit der Salze u. s. w. ist das  $\alpha$ -Dioxim seinem Isomeren sehr ähnlich, wird indessen durch sein verschiedenes Verhalten gegen Silber- und Kupfersalze, vor Allem aber gegen Essig-

<sup>1)</sup> Wegen der Hygroskopicität der entwässerten Substanz wurde stets der Wasserstoffgehalt etwas zu hoch gefunden.

säureanhydrid ohne Schwierigkeit als ein chemisches Individuum charakterisirt.

Das Silbersalz,  $C_4H_2N_2O_6Ag_2 + H_2O$ , wird beim Zusatz von Silbernitrat zu der wässerigen Lösung der Säure als weisser feinkörniger, krystallinischer Niederschlag, nie aber in der Form von Nadeln erhalten. Es ist ziemlich lichtbeständig. Langsam erhitzt, bräunt es sich zwischen  $145-150^\circ$  und explodirt mit grosser Heftigkeit bei etwa  $153^\circ$ . Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält noch immer 1 Molekül Wasser, welches durch Erhitzen auf etwa  $60^\circ$  entfernt werden kann.

Ber. für $C_4H_2N_2O_6Ag_2 + H_2O$	Gefunden
Ag 52.94	53.30 pCt.
H <sub>2</sub> O 4.41	4.34 »

Das Calciumsalz,  $C_4H_2N_2O_6Ca + 3H_2O$ , wird beim Zugeben von Calciumacetat zu einer Lösung der Säure sofort als weisser, aus mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag gefällt. Das Krystallwasser lässt sich durch Erhitzen auf  $100^\circ$  nur langsam und unvollständig entfernen. Um den Wassergehalt genau zu ermitteln, wurde daher das Salz durchanalysirt:

Berechnet für		Gefunden		
$C_4H_2N_2O_6Ca + 2H_2O$	$C_4H_2N_2O_6Ca + 3H_2O$	I.	II.	III.
C 19.20	17.91	18.50	—	—
H 2.40	2.98	2.87	—	—
N 11.20	10.45	—	10.02	—
Ca 16.00	14.93	—	—	15.04
				pCt. »

Die wässerige Lösung des  $\alpha\alpha$ -Dioxims verhält sich gegen die meisten Metallsalze, insbesondere auch gegen Ferrosulfat und Ferrichlorid wie das  $\beta\beta$ -Dioxim; nur mit Kupferacetat entsteht augenblicklich ein rein grüner, amorpher Niederschlag. Von kochenden verdünnten Alkalien wird es nicht verändert.

Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid. Der Unterschied zwischen beiden Oximen tritt in ihrem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid am schärfsten hervor. Während, wie oben erwähnt, das primäre Oxim sich von diesem Reagens in ein schön krystallisirendes Acetylderivat überführen lässt, erleidet dagegen das Isomere unter den gleichen Bedingungen eine völlige Zersetzung, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

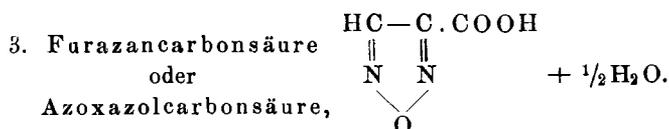
0.2 g Dioxim mit überschüssigem Essigsäureanhydrid übergossen, war nach 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter stetiger Gasentwicklung allmählich in die Lösung gegangen, hinterliess aber beim Verdampfen im Vacuum nur einen Rückstand von 0,004 g. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade vollzieht sich die Reaction wie zu erwarten noch viel schneller. Um über die Natur der Zersetzungs-

producte einen näheren Aufschluss zu bekommen, wurden die sich bei der Reaction entwickelnden Gase durch Barytwasser geleitet. Hierbei liess sich, neben Baryumcarbonat, Baryumcyanid nachweisen, während das beim Kochen auftretende Ammoniak auf cyansaures Salz hinwies. Es wurden somit bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das secundäre Dioxim, Wasser, Cyan und Kohlensäure gebildet; d. i. das  $\alpha$ -Diacetat zerfällt spontan in Essigsäure, Kohlendioxyd und Cyan.

Gegen Acetylchlorid verhält sich hingegen das secundäre Dioxim genau wie das primäre. Die durch andauerndes Stehenlassen mit überschüssigem Chlorid erhaltene Lösung hinterliess, wenn im Vacuum verdampft, hier wie dort ein farbloses, nicht erstarrendes Oel von Syrupconsistenz, welches nicht weiter gereinigt werden konnte und deshalb auch nicht analysirt wurde.

Von Wasser wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht zu Essigsäure und dem ursprünglichen  $\alpha$ -Dioxim, von Natron oder Sodalösung in die mehrfach erwähnte und sogleich zu behandelnde Furazancarbonsäure übergeführt.

Nach alledem ist das Product aus dem secundären Oxim und Acetylchlorid zweifelsohne mit der aus dem primären Oxim und Acetylchlorid darstellbaren, ebenfalls öligen Acetylverbindung identisch; die Gründe, welche für seine Auffassung als  $\alpha\beta$ -Derivat sprechen, wurden im allgemeinen Theile aufgeführt.



Diese Verbindung erhält man theils als constantes Nebenproduct bei der Darstellung des primären Dioxyweinsäuredioxims aus Natriumdioxytartrat und Hydroxylamin in salzsaurer Lösung, theils als normales Spaltstück der beiden acetylrten Oxime bei deren Verseifung durch Soda oder Natronlauge.

Um im ersterwähnten Falle die Säure vom Oxim zu trennen, wird man sich zweckmässig ihrer Löslichkeit in Chloroform bedienen, da dieses Lösungsmittel das Dioxim fast gar nicht aufnimmt.

Während letzteres somit aus dem eingeengten Aetherauszug bei Chloroformzusatz grösstentheils auskrystallisirt, bleibt die Säure in der Mutterlauge zurück. Nach mehrstündigem Stehen wird die Lösung vom ausgeschiedenen Oxim abgegossen und zunächst auf dem Wasserbade, schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Als Rückstand bleibt ein gelbliches, syrupöses Oel, welches zuweilen nach

kurzer Zeit, häufig aber erst nach tagelangem Stehen krystallinisch erstarrt. Um den Körper von einer immer noch anhaftenden schmierigen Substanz zu befreien, wird er auf Thon abgepresst und mit sehr wenig Chloroform wiederholt angefeuchtet. Zur weiteren Reinigung kann man ihn in möglichst wenig Chloroform lösen, die Lösung von einem etwaigen Rückstand abfiltriren, sodann bei Zimmertemperatur verdampfen und die auskrystallisirte Substanz nochmals auf Thon auspressen. Um die Säure in ganz analysenreinem Zustande zu bekommen, wird sie zweckmässiger aus der syrupösen Acetylverbindung des secundären Dioxims durch Zerlegung derselben mittelst Soda- oder Natronlauge dargestellt (siehe oben).

Furazancarbonsäure krystallisirt in farblosen, flachen, häufig etwas verzweigten Nadeln, welche von einem Punkte strahlförmig ausgehen. Sie wird von Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht, von Chloroform ziemlich leicht, von Benzol und Petroläther dagegen nicht aufgenommen. Wenn völlig rein, schmilzt sie unter lebhafter Gasentwicklung bei 101—102°; doch genügt schon eine geringe Verunreinigung, um den Schmelzpunkt erheblich zu erniedrigen. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab auf die empirische Formel  $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$  passende Werthe:

Berechnet		Gefunden			
$C_6H_2N_2O_3 + H_2O$	$C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$	I.	II.	III.	
C	27.27	29.27	29.35	29.33	29.29 pCt.
H	3.03	2.44	2.73	2.65	— »
N	21.21	21.76	—	—	21.99 »

Zwei andere Analysen der aus dem  $\beta\beta$ -Diacetat erhaltenen Säure sind bereits bei diesem angeführt. Sie stimmen ebenfalls nur auf die krystallwasserhaltige Substanz.

Trotz mehrfacher Versuche ist es weder durch vorsichtiges Erhitzen noch durch Umkrystallisiren aus wasserentziehenden Lösungsmitteln gelungen, den Körper in wasserfreiem Zustande zu erhalten, ohne dass gleichzeitig eine Zersetzung eintritt.

Die Säure zersetzt Carbonate, wird von Natronlauge mit gelber Farbe gelöst, durch Ansäuern und Extrahiren mit Aether in unverändertem Zustand wieder gewonnen, und auch beim Kochen mit Natronlauge nicht unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie auch beim längeren Stehen nicht verändert, wohl aber durch andauerndes Kochen mit verdünnter Salzsäure allmählich zerstört, und dabei hauptsächlich in Oxalsäure übergeführt. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° tritt gleichfalls völlige Zersetzung ein; beim Oeffnen des Rohres wurde ein intensiver Cyangeruch beobachtet. Die wässrige Lösung liess beim

Verdampfen wenig einer schmierigen gelbgefärbten Substanz zurück, welche mit Ferrosulfat eine starke dunkelrothe Färbung gab. Sie wurde nicht näher untersucht. Jedenfalls hat es bisher nicht gelingen wollen, die Säure in Kohlendioxyd und Furazan oder auch, unter Aufnahme von Wasser, in Glyoxim zu spalten.

Von Permanganat wird der Körper schon in der Kälte und zwar ebenso in wässriger, wie in schwefelsaurer und alkalischer Lösung unter Gasentwicklung vollständig zerstört. Unter den Oxydationsproducten wurden Kohlensäure, Cyan (Blausäure) und Salpetersäure nachgewiesen.

Primäres Silbersalz,  $C_3HN_2O_3Ag$ . Beim Vermischen einer wässrigen Lösung der Säure mit Silbernitrat fällt das Salz sofort als weisser, feinkörniger krystallinischer Niederschlag. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse für die obige Formel passende Zahlen, enthielt also das halbe Wassermolekül der Säure nicht mehr.

Berechnet für		Gefunden
$C_3HN_2O_3Ag + \frac{1}{2}H_2O$	$C_3HN_2O_3Ag$	
Ag 46.96	48.87	48.31 pCt.

Secundäres Silbersalz,  $C_3N_2O_3Ag_2$ . In einer mit Natronlauge oder Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung ruft Silbernitrat dagegen eine durch ihre lebhaft gelbe Farbe charakterisirte Fällung hervor, welche aus genügend verdünnten Lösungen dargestellt, sich unter dem Mikroskope als deutlich krystallinisch erweist. Das Salz ist explosiv. Es fängt schon bei  $100^0$  an sich zu bräunen. Für die Analyse wurde bei  $60-65^0$  getrocknete Substanz benutzt. Auch diese war wasserfrei.

Berechnet		Gefunden
für $C_3N_2O_3Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$	$C_3N_2O_3Ag_2$	
Ag 64.09	65.85	65.43 pCt.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Säure gegen Kupferacetat. Wird ihre nicht zu verdünnte Lösung mit einer gesättigten Lösung des genannten Salzes versetzt, so schlägt die blaue Farbe des Kupferacetates in dunkelgrün um und nach kurzer Zeit schießen grüne, schön ausgebildete 4 oder 6seitige Tafeln an. Durch dieses sehr leicht zu erkennende Kupfersalz können auch kleine Mengen der Säure mit Hilfe des Mikroskopes leicht nachgewiesen werden. Das Salz wird beim Erhitzen mit explosionsartiger Heftigkeit zerlegt. Wie eine Kupferbestimmung zeigte, besitzt es keine normale Zusammensetzung.

Um über die Constitution der Säure einen Aufschluss zu bekommen, wurde schliesslich auch ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid näher untersucht.

Dabei wurde indes nur ihre Abneigung gegen die Bildung irgend eines Acetylderivates constatirt. Wenn man sie in überschüssigem Essigsäureanhydrid löst, die Lösung einige Zeit stehen lässt und nachher im Vacuum über Kali verdampft, so resultirt ein schön krystallisirter Rückstand, welcher auf Thon abgepresst, mit trockenem Benzol wiederholt angefeuchtet und im Vacuum getrocknet, bei etwa 90° unter lebhafter Gasentwicklung schmolz, die charakteristischen Reactionen der ursprünglichen Säure zeigte, und sich auch durch die Analyse nur als eine etwas unreine Säure, nicht aber als ein Acetat erwies. Wird die Säure in der Wärme mit Essigsäureanhydrid behandelt, so entsteht ebenfalls kein Acetylderivat, sondern es tritt vollständige Zersetzung ein; denn die so erhaltene Lösung hinterlässt beim Verdampfen keinen wägbaren Rückstand. Hierbei wird also wohl durch Addition des Anhydrides an die Säure der Azoxazolring gesprengt, das Diacetat des  $\alpha\alpha$ -Dioxims gebildet und dieses in bekannter Weise in Kohlendioxyd, Essigsäure und Cyan gespalten.

Ebenso wenig wirkt Acetylchlorid acetylirend ein; in kaltem Acetylchlorid ist die Säure sehr schwer, in kochendem etwas leichter löslich. Aus der erkalteten und nöthigenfalls im Vacuum verdampften Lösung schießt der ursprüngliche Körper mit unverändertem Schmelzpunkt (101°) wieder an.

Zum Schlusse werden die Dioxime der Dioxyweinsäure mit ihren gegenseitigen Uebergängen und ihren Zersetzungsproducten in einer Tabelle zusammengestellt; die fehlenden Formen sind durch Einklammern gekennzeichnet.

(Siehe Tabelle auf S. 1235)

Wie man ersieht, kann das  $\beta\beta$ -Dioxim insofern als labile Form bezeichnet werden, als es nur bei der Oximierung der Dioxyweinsäure entsteht, aber aus seinen Umwandlungsproducten nie wieder erhalten werden kann. Die Umwandlung des  $\beta\beta$ -Dioxims wie auch die des stabileren  $\alpha\alpha$ -Dioxims verläuft je nach der Natur der umlagernd wirkenden Substanzen in zwei entgegengesetzten Richtungen. In alkalischer Lösung streben die Oxime, oder vielmehr ihre zur Umwandlung viel geeigneteren Acetylderivate dem Endzustande der Azoxazolcarbonsäure zu, in saurer Lösung dem des  $\alpha\alpha$ -Dioxims, bezw. der völligen Auflösung in Wasser, Kohlensäure und Cyan.

