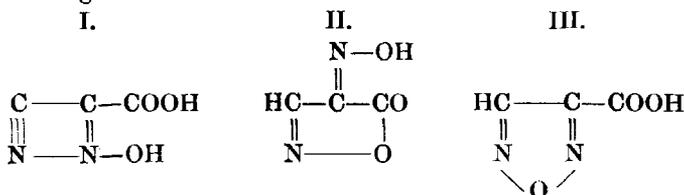


321. H. G. Söderbaum: Zur Kenntniss der Cyanisonitroso-essigsäure.

(Eingegangen am 16. Juni.)

Wie ich in einer kürzlich erschienenen Abhandlung über die Dioximidobernsteinsäuren¹⁾ gezeigt habe, entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Dioxyweinsäure in saurer Lösung, ausser der $\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäure, als Nebenproduct noch eine zweite Säure, welcher die empirische Zusammensetzung $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ zukommt. Derselbe Körper wurde auch als normales Spaltungsproduct erhalten bei der Verseifung der beiden bisher bekannten Acetyldioximidobernsteinsäuren durch Soda oder Natronlauge. Für diese Verbindung wurden die drei folgenden Constitutionsformeln als möglich aufgestellt und erörtert:



und zwar unter Bevorzugung der dritten, weil dieselbe in höherem Grade als die beiden übrigen dazu geeignet erschien, die bis dahin bekannten Thatsachen in einer befriedigenden Weise zu erklären. Gegen die Nitrilformel (I) sprach vor Allem der Umstand, dass beim Kochen der Verbindung mit Natronlauge keine Ammoniakentwicklung zu beobachten war. Demgemäss wurde auch die Säure vorläufig als Azoxazolcarbonsäure — oder nach der von Wolff vorgeschlagenen Nomenclatur — als Furazancarbonsäure bezeichnet. Dabei wurde indess immer die Möglichkeit einer Identität zwischen der fraglichen Säure und einer der von L. Wolff in seiner Abhandlung über Glyoxylpropionsäure²⁾ nur beiläufig erwähnten, nicht näher beschriebenen Verbindungen von der gleichen empirischen Formel ausdrücklich hervorgehoben.

In einer fast gleichzeitig mit der meinigen eingegangenen Abhandlung³⁾ hat nun Wolff in Gemeinschaft mit P. F. Gans seine diesbezüglichen Untersuchungen weiter verfolgt und eine ebenfalls mit einem halben Wassermolekül krystallisirende Säure $C_3H_2N_2O_3$ näher beschrieben, welcher die oben durch Formel I ausgedrückte Constitution, wie es scheint aus guten Gründen, beigelegt wird. Dieser

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1215.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 79.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 1166.

Körper, welcher dementsprechend als Cyannitrosoessigsäure bezeichnet wird, entsteht durch Oxydation der sogenannten Furazanpropionsäure mit Chamäleon und nachherige Umlagerung der zunächst gebildeten Furazancarbonsäure mittelst Natronlauge. Die von den genannten Autoren für die Cyannitrosoessigsäure angegebenen Eigenschaften zeigen nun eine unverkennbare Uebereinstimmung mit denjenigen der von mir aus Dioximidobernsteinsäure dargestellten Verbindung $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$, und zwar sowohl was die Schmelzpunkte, Löslichkeitsverhältnisse, Farbenreactionen u. s. w. der freien Säuren anbetrifft, wie auch hinsichtlich des Aussehens und der Zusammensetzung ihrer sehr charakteristischen Silbersalze. Zwei ganz bestimmte Differenzen waren indess nicht zu verleugnen. Denn während die Wolff'sche Säure ihr Krystallwasser angeblich im Vacuum »bei Zimmertemperatur« entweichen liess, zeigte die meinige unter den gleichen Bedingungen gar keine Gewichtsabnahme, und — was von ungleich grösserer Bedeutung war — während erstere von kochender Kalilauge zu Nitrosomalonsäure verseift wurde, schien letztere gegen das genannte Agens, wie schon oben erwähnt, viel beständiger zu sein. Allein bei der grossen Uebereinstimmung in jeder anderen Hinsicht war die Möglichkeit nicht ohne Weiteres von der Hand zu weisen, dass diese Differenz eine nur scheinbare sein könnte.

Um eine endgültige Entscheidung zu treffen, ob hier ein Fall von Isomerie oder Identität vorliege, habe ich deshalb die von mir erhaltene Säure in grösserer Menge dargestellt und einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Ausserdem erschien es wünschenswerth, die fragliche Verbindung direct mit der Wolff'schen Säure vergleichen zu können, welche letztere daher zu diesem Zwecke unter genauer Einhaltung der von Wolff und Gans gegebenen Vorschriften dargestellt wurde.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung mögen hier in aller Kürze skizzirt werden.

Zur Darstellung der Säure hat sich folgendes Verfahren als zweckmässig bewährt.

Entwässerte und fein gepulverte Dioximidobernsteinsäure¹⁾ — gleichgültig ob $\alpha\alpha$ oder $\beta\beta$ — wird in einem Kolben mit über-schüssigem (etwa 4 Theilen) Acetylchlorid übergossen. Man lässt

¹⁾ Die Dioximidobernsteinsäure braucht zu diesem Zwecke nicht ganz rein zu sein. Das bei der Behandlung von Natriumdioxytartrat mit salzsaurem Hydroxylamin erhaltene Rohproduct, welches nach dem Zusatz von Chloroform zu den vorsichtig eingeengten Aetherauszügen zurückbleibt, ist auch ohne weiteres Umkrystallisiren genügend rein. (Vergl. diese Berichte XXIV, 1223.)

das Reactionsgemisch, das ab und zu umgeschüttelt wird, bei gewöhnlicher Temperatur so lange stehen, bis alles Oxim in Lösung gegangen ist, wozu im Allgemeinen 1—2 Tage erforderlich sind. Nöthigenfalls wird die Auflösung durch Zusatz von etwas absolutem Aether beschleunigt. Nach beendigter Reaction wird das überschüssige Acetylchlorid möglichst rasch im Vacuum verdampft und der ölige Rückstand in Natronlauge aufgenommen. Nach einiger Zeit wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether zu wiederholten Malen ausgeschüttelt. Bei vorsichtigem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt ein farbloses Oel zurück, welches im Vacuum bei niedriger Temperatur bald zu einer schneeweissen Krystallmasse erstarrt. Das so gewonnene Product ist schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform oder Aether-Benzol vollkommen rein. Die Ausbeute betrug beinahe 40 pCt. vom Gewicht des angewendeten Dioxyweinsäureoxims.

Um die Säure in wasserfreiem Zustande zu erhalten, wurde sie zunächst im Vacuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Zimmertemperatur (15—17° C.) stehen gelassen, ohne dass dabei, ebenso wenig wie bei meinen früheren Versuchen, auch nach mehreren Tagen irgend ein Wasserverlust stattfand. Erst wenn die Temperatur auf etwa 25° gesteigert wurde, liess sich eine allerdings sehr langsame Gewichtsabnahme beobachten. Um den Verwitterungsprocess womöglich zu beschleunigen, wurde nun statt der Schwefelsäure Phosphorsäureanhydrid als Trockenmittel verwendet, und es gelang in dieser Weise, die Verbindung nach etwa 3—4 Tagen völlig wasserfrei zu erhalten.

0.1969 g über Schwefelsäure bei 15° getrockneter Substanz verloren über Phosphorsäureanhydrid bei 25° im Vacuum 0.0144 g Wasser.

| | |
|---|-----------|
| Ber. für $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ | Gefunden |
| H ₂ O 7.32 | 7.31 pCt. |

Die so entwässerte Substanz schmolz unter Gasentwicklung bei etwa 120°. Wolff und Gans geben für ihre wasserfreie Cyannitrosoessigsäure den Schmelzpunkt 129° an. Allein in Anbetracht des Umstandes, dass die Verflüssigung von einer Zersetzung begleitet ist, dürfte wohl eine ganz genaue Uebereinstimmung kaum zu erwarten sein, zumal da die für den Schmelzpunkt gefundenen Werthe von der Art und Geschwindigkeit des Erhitzens ziemlich abhängig sind.

Bei einem nochmaligen Versuche, die Säure durch Kochen mit mässig starker Natronlauge (vom spec. Gewicht 1.08) zu verseifen, gelang es nicht, ebensowenig wie früher, irgend eine Spur von Ammoniak nachzuweisen. Nach Ansäuern und Ausäthern der Flüssigkeit liess sich vielmehr die ursprüngliche Säure mit unveränderten Eigenschaften wiedergewinnen. Auch beim Digeriren mit starker Kalilauge

(vom spec. Gewicht 1.23) auf dem Wasserbade wurde die Farbe eines in den Kühler hineingesteckten rothen Lackmuspapiers nicht merklich verändert. Erst bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge von der eben genannten Concentration, welche der von Wolff und Gans angewendeten beinahe entsprechen dürfte, wurde die erwünschte Verseifung, wenn auch ziemlich langsam, bewirkt. Aus der nach beendeter Reaction angesäuerten und filtrirten Lösung wurde auf Zusatz eines mehrfachen Volumen Alkohols ein anfangs öliges, bald zu weissen Blättchen erstarrendes Kaliumsalz ausgeschieden, welches die Zusammensetzung und Eigenschaften des von Baeyer ¹⁾ beschriebenen nitrosomalonsauren Kaliums zeigte:

0.1389 g gaben 7.8 ccm Stickstoff bei 13° C und 763 mm Druck.

| Ber. für $C_3HNO_3K_2 + \frac{1}{2}H_2O$ | Gefunden |
|--|-----------|
| N 6.42 | 6.75 pCt. |

Einen weiteren Beleg der Identität beider Säuren ergab die Untersuchung des Kupfersalzes. Wie schon in der früheren Mittheilung hervorgehoben, giebt die freie Säure $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ mit Kupferacetat ein wohlcharakterisirtes Kupfersalz, welches in sechseitigen oder anscheinend vierseitigen Täfelchen von rhombischem Umriss krystallisirt und, weil in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, zum Nachweis auch kleinerer Mengen der Säure sehr geeignet ist.

Der Vollständigkeit halber mag hier eine Analyse des Salzes angeführt werden. Die gefundenen Werthe stimmen genau auf die Formel: $C_3N_2O_3Cu + 4H_2O$.

0.1617 g gaben 0.0860 g Kohlensäure und 0.0446 g Wasser.

0.1633 g gaben 15.5 ccm Stickstoff bei 14° und 762.5 mm Druck.

0.1672 g gaben 0.0526 g Kupferoxyd.

0.1802 g lufttrockene Substanz verloren über Schwefelsäure 0.0264 g Wasser.

| | Ber. für $C_3N_2O_3Cu + 4H_2O$ | Gefunden |
|---------------------------|--------------------------------|------------|
| C | 14.56 | 14.47 pCt. |
| H | 3.23 | 3.06 » |
| N | 11.33 | 11.36 » |
| Cu | 25.56 | 25.10 » |
| H ₂ O (2 Mol.) | 14.56 | 14.65 » |

Obschon in saurer Lösung ausgefällt, besitzt somit die Verbindung auffallender Weise die Zusammensetzung eines neutralen Salzes, ein neuer Beweis für die ausgeprägt zweibasische Natur der Säure.

Nach einer Privatmittheilung des Hrn. Dr. Wolff, welchem ich dafür sehr verbunden bin, giebt nun auch die von Wolff und Gans dargestellte Cyannitrosoessigsäure unter den gleichen Bedingungen ein

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 131, 292.

Kupfersalz, dessen Aussehen mit dem des soeben erwähnten Salzes genau übereinstimmt.

Schliesslich wurde auch das Calciumsalz zum Vergleich mit dem von den genannten Autoren beschriebenen dargestellt. Auch hier war die Uebereinstimmung eine vollständige. Das Salz krystallisirt in sechsseitigen, farblosen Tafeln, welche beim Trocknen über Schwefelsäure oder noch schneller bei 100° unter Gelbwerden ihr Krystallwasser theilweise abgeben.

0.2282 g gaben 0.1087 g Calciumsulfat.

| | |
|---|------------|
| Ber. für $C_3H_2N_2O_3Ca + 7H_2O$ ¹⁾ | Gefunden |
| Ca 14.39 | 14.01 pCt. |

Schon aus den oben mitgetheilten Thatsachen geht zur Genüge hervor, dass die von mir aus Dioximidobernsteinsäure durch Abspaltung von Wasser und Kohlensäure erhaltene Säure, $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$, mit der von Wolff und Gans beschriebenen Cyannitrosoessigsäure völlig identisch (und somit von der Furazancarbonsäure der genannten Forscher gänzlich verschieden) ist.

Zu allem Ueberfluss habe ich indess, wie oben erwähnt, die Wolff'sche Cyannitrosoessigsäure nach den Angaben Wolff's aus Dibromlävulinsäure dargestellt und bei einem directen Vergleich die Identität beider Körper — wie zu erwarten — in jeder Hinsicht vollkommen bestätigt gefunden.

Zum Schlusse mag noch eine Moleculargewichtsbestimmung beigefügt werden, um zu zeigen, dass die Formel $C_3H_2N_2O_3$ der wahren Moleculargrösse des Körpers entspricht.

| Substanz | Eisessig | Depression | Gefundenes Moleculargewicht |
|----------|----------|------------|-----------------------------|
| 0.233 g | 16.30 g | 0.515° | 108 |
| 0.277 » | 16.44 » | 0.384° | 109 |

| | |
|-------------------------|---|
| Ber. für $C_3H_2N_2O_3$ | Ber. für $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ |
| Moleculargewicht 114 | 123 |

Upsala, im Mai 1891.

¹⁾ Dass Wolff und Gans (loc. cit. Seite 1171) die berechneten Werthe auf die Formel eines sauren Salzes, $(C_3HN_2O_3)_2Ca + 7H_2O$, beziehen, dürfte wohl nur von einem Schreibfehler herrühren, da die letzterwähnte Formel nicht 14.38 sondern 10.20 pCt. Calcium verlangt. Ausserdem wird das Salz im Texte ausdrücklich als neutral bezeichnet.