

jedoch als wenig beständig. Da sie ferner von Salmiak nicht völlig zu befreien waren, wurden quantitative Bestimmungen derselben nicht vorgenommen.

In der aromatischen Reihe wurden ebenfalls zahlreiche Reductionsversuche angestellt um analoge reducirende Basen zu erhalten, doch waren die Ergebnisse negative, was wohl in Rücksicht auf die schon früher¹⁾ in Erwägung gezogene Structurverschiedenheit von Nitrokörpern der aliphatischen und der Benzolreihe von Interesse erscheint. Es sei daran erinnert, dass Löwenherz²⁾ auf Grund seiner wichtigen physikalischen Bestimmungen zu der Ansicht geführt worden ist, dass die Nitrogruppe im Nitroäthan und Nitrobenzol nicht dieselbe Structur habe. Weitere Versuche über diese Frage erschienen von hohem Interesse.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

255. Karl Thal. Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetbernsteinsäureester und Diacetbernsteinsäureester.

(Eingegangen am 25. Mai.)

1877 und in den folgenden Jahren untersuchten V. Meyer und seine Schüler die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester und seine Homologen. Diese Untersuchungen führten bekanntlich zur Auffindung der Isonitrosoketone und der Isonitrososäuren. Es schien von Interesse, mit sauren Resten wie $-\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ substituirte Acetessigester in ähnlicher Weise zu untersuchen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor V. Meyer habe ich daher die folgenden Versuche angestellt.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetbernsteinsäureäthylester.

5 g des Esters wurden mit 5 g Aetzkali, gelöst in 100 g Wasser, versetzt und in mässiger Kühle 12 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurden 2 g Natriumnitrit, gelöst in 50 g Wasser, hinzugefügt und verdünnte Schwefelsäure zugegeben, bis freie Mineralsäure nachgewiesen werden konnte. Der Zusatz von Schwefelsäure geschah unter Eiskühlung.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3535.

²⁾ Zeitschr. Phys. Chem. VI, 552.

Es ist für die Ausbente von entschiedenem Vortheile das Nitrosirungsproduct der Einwirkung der Schwefelsäure durch sehr oftmaliges und lange fortgesetztes Ausäthern rasch zu entziehen, da sich sonst leicht Zersetzungsproducte bilden. Die mit entwässertem Glaubersalz getrocknete und mit Thierkohle entfärbte ätherische Lösung wird grösstentheils abdestillirt und der Rest über Schwefelsäure im Vacuum der Verdunstung überlassen. Nach einigen Tagen erstarrt die ölige Masse zu einem Krystallbrei, welcher durch scharfes Abpressen zwischen Filtrirpapier von anhängendem Oele befreit wird. Die Analyse der aus absolutem Aether umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

- I. 0.1225 g Substanz gaben 0.0573 g Wasser und 0.1374 g Kohlensäure.
 II. 0.1034 g Substanz gaben 0.0465 g Wasser und 0.1573 g Kohlensäure
 III. 0.1405 g Substanz lieferten 12.4 ccm feuchten Stickstoff bei 21° C und 748 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden		
	für C ₅ H ₇ O ₄ N	I.	II.	III.
C	41.4	41.7	41.5	—
H	4.8	5.2	5.0	—
N	9.66	—	—	9.88

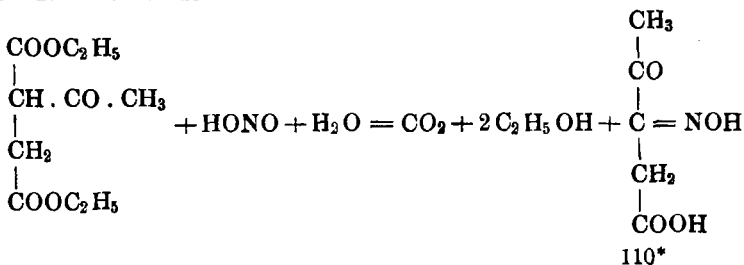
Die Säure bildet weisse nadelförmige zu Büscheln vereinigte Krystalle, welche bei 110° sich bräunen und bei 119° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Sie ist in Alkohol, Wasser und Aether leicht löslich, eine starke Säure, reagirt auf Lakmus und treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus; sie löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe, zeigt also das gleiche charakteristische Verhalten,

wie alle Nitrosoverbindungen, welche die Ketongruppe $\begin{array}{c} | \\ \text{CO} \\ | \end{array}$ neben

$\begin{array}{c} | \\ \text{C} = \text{NOH} \\ | \end{array}$ enthalten. Die Substanz reducirt ferner Fehling'sche

Lösung beim Erwärmen. Bei längerem Aufbewahren wird die Nitrososäure schwarz und in Aether vollkommen unlöslich.

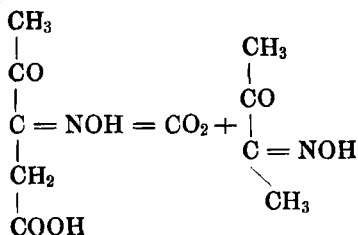
Die Reaction verläuft hier vollkommen analog wie bei Methylacetessigester indem sich unter Alkohol und Kohlensäure-Abspaltung Iso-Nitrosolävulinsäure bildet.



Verhalten der Säure beim Schmelzen.

Beim Schmelzen entwickelt die Nitrososäure lebhaft Kohlensäure und dann destillirt bei 184—188° C ein Oel über, das in der Vorlage sofort zu Krystallen erstarrte; dasselbe erwies sich als Iso-Nitrosomethylacetone.

Der Zerfall findet ziemlich glatt nach folgender Gleichung statt



Salzbildung.

Um die Basicität der Säure kennen zu lernen, versuchte ich einige Salze derselben herzustellen; jedoch scheiterten die Versuche meist an der schlechten Krystallisationsfähigkeit derselben. Das Baryumsalz, welches verhältnissmässig am besten krystallisirte konnte ebenfalls niemals wasserfrei erhalten werden.

Eine Analyse des im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Baryumsalzes ergab:

0.1128 g Salz lieferten 0.0564 g Baryumsulfat.

Berechnet		Gefunden
(C ₅ H ₆ NO ₄) ₂ Ba + 3H ₂ O		
Ba	29.46	29.4 pCt.

Der Wassergehalt konnte jedoch nicht bestimmt werden, da das Salz sich schon beim Erwärmen auf 80° C allmählig zersetzte.

Darstellung des Hydrazons.

Da die Iso-Nitrosolävulinsäure noch eine Carbonylgruppe enthält, so sollte sie mit Phenylhydrazin ein Hydrazon geben, was der Versuch auch bestätigte. Das Hydrazon stellt schöne, haarfeine, seiden-glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 152° C dar. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

- I. 0.1620 g Substanz lieferten zu 0.0875 g Wasser und 0.3309 g Kohlensäure.
 II. 0.1593 g Substanz gaben 25.4 ccm feuchten Stickstoff bei 23° C und 753 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
	für C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃	I.	II.
C	56.17	55.7	—
H	5.53	6.0	—
N	17.87	—	17.78

Einwirkung von Hydroxylamin auf
Iso-Nitrosolävulinsäure.

Hydroxylamin reagirt auf die Säure nur schwierig und äusserst langsam. Bei Anwendung von Hydroxylamin in wässrig-alkalischer Lösung sowie mit alkoholischer Hydroxylaminlösung konnte kein Resultat erzielt werden. Lässt man jedoch die wässrige Lösung der Nitrososäure mit salzsaurem Hydroxylamin einige Wochen stehen, so scheidet sich am Boden des Gefässes ein brauner amorpher Körper in beträchtlicher Menge ab. Aus der wässrigen Lösung konnte durch Extraction mit sehr viel Aether eine weiche zerfliessliche Masse gewonnen werden, die jedoch nach monatelangem Stehen über Aetzkali sich in einen festen Körper verwandelte.

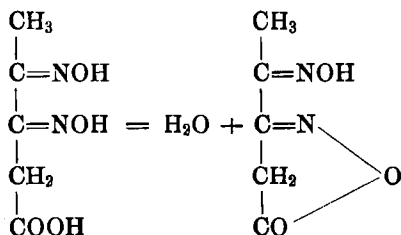
Derselbe wurde in Chloroform gelöst und blieb nach Verdunsten desselben als krystallinische Masse zurück, welche aus sehr wenig Chloroform umkrystallisirt prächtige Blättchen vom Schmelzpunkt 85° C. ergab. Die Analyse lässt auf die Verbindung $C_5H_6N_2O_3$ schliessen.

I. 0.1528 g Substanz gaben 0.0618 g Wasser und 0.2355 g Kohlensäure.

II. 0.1050 g Substanz lieferten 17.4 cm³ feuchten Stickstoff bei 12° C. und 765 mm Druck.

	Berechnet für $C_5H_6N_2O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	42.26	42.03	— pCt.
H	4.23	4.49	— „
N	19.7	—	19.8 „

Jedenfalls bildet sich zuerst das Dioxim der Nitrosolävulinsäure, welches beim Stehen über Aetzkali in ein Anhydrid übergeht.

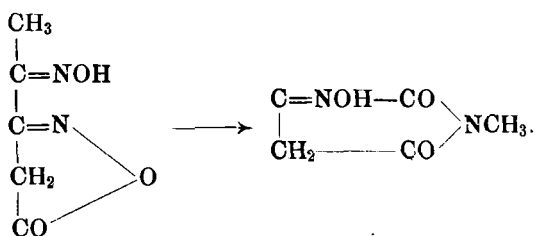


P. Rischbieth¹⁾ fand, dass Isonitrosovaleriansäure durch Wasserverlust in ein Anhydrid, das sogenannte γ -Valerooximidolacton verwandelt wird; dies wurde von J. Bredt und Boeddinghouse²⁾ dahin richtiggestellt, dass sich nicht das Lacton, sondern vielmehr das isomere Methylsuccinimid bei dieser Reaction bildet.

¹⁾ Diese Berichte XX, 505.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 251, 317.

Da hier ebenfalls eine γ -Ketonsäure vorliegt, wäre eine ähnliche Umlagerung denkbar.



Ob die erste oder zweite Constitutionsformel dem Anhydride zuzuschreiben ist, habe ich nicht ermittelt, da die Ausbeute an Hydrat eine nur geringe war.

Reduction der Iso-Nitrosolävulinsäure.

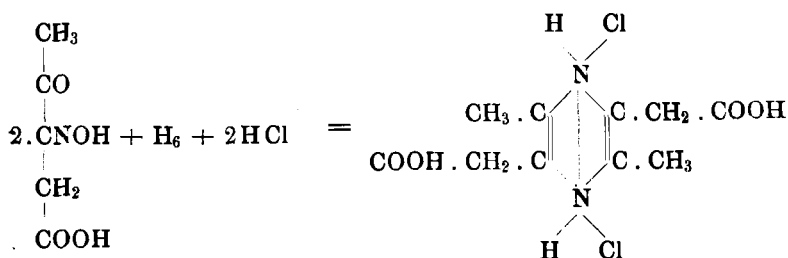
Bei Reduction von Nitrosoacetessigester mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht, wie Wleugel¹⁾ gezeigt hat, Ketindicarbonsäure. Ein analoges Verhalten sollte man bei der Nitrosolävulinsäure erwarten. In der That wurde auch durch Behandlung der Nitrososäure mit Zinnchlorür und Salzsäure eine Substanz erhalten, welche die Eigenschaften einer Amidosäure zeigt. Jedoch konnte dieselbe nicht analysirt werden, da sie aus dem halbfesten Zustande nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die Substanz, eine an der Luft zerfliessliche halbfeste Masse, erwies sich als das salzsaure Salz einer Amidosäure.

Das Reductionsproduct hat stark reducirende Eigenschaften, indem es ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt.

Versetzt man mit concentrirter Kalilauge im Ueberschuss und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleibt nach dem Abdunsten des letzteren eine sehr geringe Menge einer in langen Nadeln krystallisirenden Base, die bei 86° C. schmilzt und Tetramethylaldin ist.

Wie schon erwähnt, konnte ich die durch Reduction erhaltene Verbindung nicht zur Krystallisation bringen; ebensowenig gelang es mir krystallisirende Salze darzustellen und auch die Versuche, Doppelverbindungen mit Platinchlorid zu erhalten, schlugen fehl. Obwohl ich daher eine vollkommene Aufklärung des Reductionsprocesses nicht geben kann, glaube ich doch annehmen zu dürfen, dass der Process auch hier in analoger Weise wie bei Nitrosoacetessigester vor sich geht.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1051.



Die Bildung von Tetramethylaldin ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, dass die Nitrososäure eine Spaltung zu Kohlensäure und Nitrosomethylaceton erfährt, welches letzteres bei der Reduction eben Tetramethylaldin giebt.

Einwirkung von verdünnten Säuren auf Iso-Nitrosolävulinsäure.

Diacetyl.

Nach v. Pechmann¹⁾ lassen sich die Nitrosoketone durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure direct in die entsprechenden Diketoverbindungen überführen. Nitrosolävulinsäure, einer gleichen Behandlung unterworfen, müsste Diacetylmonocarbonsäure ergeben. Statt ihrer wurde jedoch unter Kohlensäure-Abspaltung Diacetyl erhalten, welches in Form des Osazons isolirt und identificirt wurde.

Ich versuchte nun die Abspaltung der Nitrosogruppe in der Kälte auszuführen und gelangte zu ganz anderem Resultate.

Bei mehrtägigem Stehenlassen der Nitrososäure mit dem 20 fachen Gewichte 15 pCt. Schwefelsäure in der Kälte scheidet sich am Boden des Gefäßes ein brauner amorpher Körper ab, der in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist, ausgenommen Methyl- und Aethylalkohol; doch fällt er aus letzteren Lösungsmitteln ebenfalls amorph aus. Die Substanz ist ferner löslich in Alkalien und durch Säuren daraus wieder fällbar. Erhitzt zeigt sie eine explosionsartige Verpuffung.

Wie schon erwähnt, erhielt ich merkwürdiger Weise auch bei Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die Nitrososäure einen amorphen Körper als Nebenproduct und machte ferner die Beobachtung, dass die Iso-Nitrosolävulinsäure an und für sich bei längerem Aufbewahren ebenfalls in eine braune Masse verwandelt wird. Diese beiden Substanzen erwiesen sich in allen Eigenschaften als vollkommen identisch mit dem aus der Nitrososäure mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte erhaltenen Producte. Doch lieferten die Analysen derselben keinerlei Anhaltspunkte, welche zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers hätten führen können.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3213.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Diacetbernsteinsäureäthylester.

Die Untersuchung wurde nun auf diesen Ester ausgedehnt in der Hoffnung daraus einen Körper zu erhalten, der durch die von P e c h m a n n'sche Spaltung ein Tetraketon ergeben hätte. Dieser Ester einer gleichen Behandlung unterzogen, wie die zuerst untersuchte Verbindung, ergab nach dem Nitrosiren eine ölige Masse, die in der Winterkälte nach längerer Zeit fest wurde. Die Darstellung des Nitrosirungsproductes geschah folgendermaassen:

5 g Ester wurden mit 3 g Alkali, in 100 g Wasser gelöst, versetzt und in der Kälte 6 bis 8 Stunden stehen gelassen, nach dieser Zeit 4 g Natriumnitrit, ebenfalls in 100 g Wasser gelöst, hinzugefügt und mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, wobei sich lebhaft Kohlensäure entwickelt. Das Reactionsproduct wurde mit sehr viel Aether oftmals extrahirt und dieser grösstentheils abdestillirt, worauf dann der Rest zu einer noch reichlich mit Oel durchtränkten Masse erstarrte; dieselbe wurde zwischen Filtrirpapier abgepresst.

Eine Schmelzpunktsbestimmung belehrte mich sofort, dass ich es mit keinem einheitlichen Körper zu thun hatte, was sich in der Folge auch bestätigte.

Lange Zeit war es nicht möglich eine entsprechende Reinigungsmethode zu finden, da der Körper sowohl als seine Verunreinigungen sich gleichmässig in fast allen Lösungsmitteln auflösten; nur Chloroform erwies sich zu diesem Zwecke als vorzüglich geeignet, weil sich die in ziemlich beträchtlicher Menge vorhandenen Verunreinigungen darin äusserst leicht lösten, der Körper hingegen in der Kälte fast gar nicht. Auf diese Weise erhält man eine vollständig reine, weisse krystallinische Masse, welche sich im Capillarröhrchen erhitzt bei 152.5° C. unter heftiger Gasentwicklung zersetzt, in Alkohol, Aether ziemlich leicht, in Benzol und Chloroform schwer löslich ist.

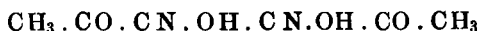
Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

- I. 0.1373 g Substanz gaben zu 0.0655 g Wasser und 0.2085 g Kohlensäure.
- II. 0.1832 g Substanz gaben 0.0783 g Wasser und 0.2800 g Kohlensäure.
- III. 0.1011 g Substanz gaben 13.6 ccm feuchten Stickstoff bei 13° C. und 759 mm Druck.
- IV. 0.1062 g Substanz gaben 14.1 ccm feuchten Stickstoff bei 8° C. und 764 mm Barometerstand.
- V. 0.1278 g Substanz gaben 18.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 753 mm Barometerstand.

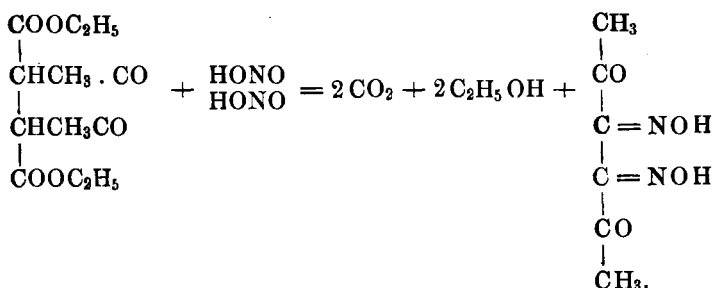
	Berechnet für C ₆ H ₈ N ₂ O ₄	I.	II.	Gefunden III.	IV.	V.	
C	41.8	41.41	41.66	—	—	—	pCt.
H	4.7	5.3	4.75	—	—	—	,
N	16.3	—	—	15.87	16.1	16.5	,

In Alkalien löst sich das Nitrosirungsproduct mit intensiv gelber Farbe. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure giebt es eine braunrothe Lösung. Mit Phenylhydrazin erhält man Derivate, die jedoch wegen Mangel an Substanz noch nicht genau untersucht werden konnten.

Nach alldem ist anzunehmen, dass bei der Nitrosirung des Diacetbernsteinsäureesters ebenfalls die Kohlensäure-Ketonspaltung eintritt und sich hauptsächlich ein Körper bildet, dem nach seiner Entstehungsweise die Constitutionsformel



zukommt.



Die Ausbeute beträgt im Mittel nur 20 bis 30 pCt. der theoretischen; die ohnehin mühselige Darstellung der Verbindung wird noch erschwert durch die Nothwendigkeit, in Portionen von 5 Gramm zu arbeiten, da bei der Nitrosirung grösserer Mengen des Esters die Ausbeute noch viel geringer wurde.

Verhalten des Nitrosirungsproductes gegen verdünnte Säuren.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob dieser Körper der Pechmann'schen Spaltung unterworfen, wirklich ein Tetraketon giebt.

Bei der Behandlung der Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure ergab sich die sehr merkwürdige Thatsache, dass sich Blausäure entwickelt, die an ihrem Geruche und an der Bildung von Berlinerblau erkannt wurde. Das Gleiche findet auch beim Kochen mit concentrirter Salzsäure statt. Neben Blausäure wurden noch Kohlenoxyd und Ammoniak nachgewiesen.

Da die Einwirkung von Schwefelsäure nicht zu dem gewünschten Resultate führte, versuchte ich die von Claisen und Manasse¹⁾ gegebene Vorschrift zur Umwandlung von Nitrosoverbindungen in Ketone, jedoch mit dem gleichen Misserfolge, denn die Substanz wurde

¹⁾ Diese Berichte XXII, 530.

grösstentheils unverändert wieder zurückerhalten. Die Fortsetzung dieser Versuche, sowie die Aufklärung der Blausäureentwicklung bei Behandlung mit Säuren, mussten derzeit wegen Mangel an Substanz unterbleiben.

Untersuchung des zweiten Nitrosirungsproductes des Diacetbernsteinsäureesters.

Aus den Mutterlaugen, die beim Auflösen des aus Diacetbernsteinsäureester durch Nitrosirung gebildeten Hauptproductes in Chloroform erhalten wurden, krystallisirte stets in grossen Blättchen ein Körper, welcher bei 75° C. ohne Zersetzung schmilzt, sich bei circa 185—188° C. beinahe unzersetzt destilliren lässt und in Chloroform und Wasser äusserst leicht löslich ist. Auch diese Verbindung löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Die Analyse dieses Körpers deutet auf ein Monoxim von der Formel



- I. 0.1418 g Substanz lieferten zu 0.0805 g Wasser und 0.2599 g Kohlensäure.
 II. 0.1303 g Substanz gaben bei 11° C. und 768 mm Barometerstand 10.8 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$	I.	II.
C	50.35	50.0	— pCt.
H	6.29	6.3	— »
O	9.78	—	10.0 »

Die Gewinnung dieser Substanz ist mit ausserordentlichen Schwierigkeiten verbunden, da aus 50 g Ester bloss $\frac{1}{2}$ g isolirt, und trotz aller Bemühungen keine bessere Ausbeute erzielt werden konnte.

Versuch einer Nitrosirung des β -Methylacetbernsteinsäureäthylesters.

Bei analoger Nitrosirung dieses Esters resultirte ein Oel, das trotz aller Bemühungen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, was auffallend ist, da der Eintritt von Methylgruppen die Krystallisationsfähigkeit im Allgemeinen erhöht.

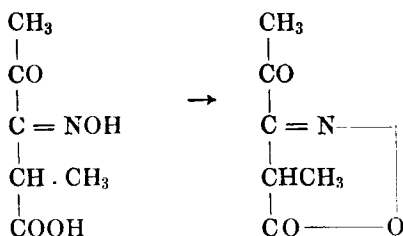
Eine Probe dieses Oeles, welche mehrere Monate über Aetzkali gestanden war, zeigte sich endlich mit einer kleinen Menge mikroskopischer Krystalle durchzogen. Es gelang mir, dieselben durch Kochen mit Chloroform von anhängendem Oele zu befreien. Das so erhaltene Nitrosirungsproduct ist in allen Lösungsmitteln unlöslich mit Ausnahme von Alkalien, worin es sich mit gelber Farbe löst. Im Capillarröhrchen erhitzt, schmilzt es bei 129—130° C. unter starker Gasentwicklung.

Die Ausbeute an dieser Nitroverbindung war so gering, dass ich nur eine Stickstoffbestimmung ausführen konnte, welche auf die Formel $C_6H_7O_3N$ stimmen würde.

0.0616 g Substanz gaben bei $15^{\circ}C$. und 750 mm Druck 5.2 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_7NO_3$	Gefunden
C 9.9	9.7 pCt.

Eine solche Formel käme dem Anhydride der erwarteten Methyl-nitrosolävulinsäure zu



Es erscheint nicht unmöglich, dass dieses Anhydrid gebildet wird, doch liess die minimale Ausbeute keine nähere Untersuchung zu.

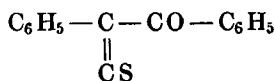
Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

256. Wilhelm Wachter: Beiträge zur Kenntniss des Desaurins.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Unter dem Namen der Desaurine fasst man eine Klasse von Körpern zusammen, welche von Bergreen und Victor Meyer¹⁾ durch Einwirkung von Thiophosgen auf die Desoxybenzoïne erhalten worden sind und durch ihre feurig gelbe Farbe, ihre Schwerlöslichkeit in Lösungsmitteln und die Eigenschaft, von concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll violetter Farbe gelöst zu werden, sich auszeichnen.

Nach Analyse und Moleculargewichtsbestimmung kommt den Körpern die zunächst liegende, einfache Formel



nicht zu, sondern die doppelt so grosse $C_{30}H_{20}S_2O_2$.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 353.