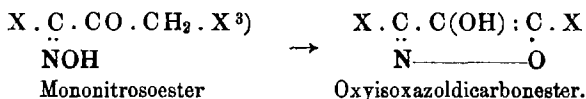


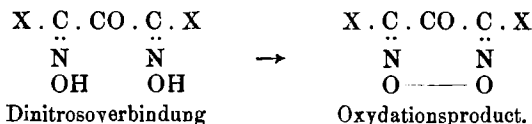
197. Paul Henry und H. v. Pechmann: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetondioarbonester.

[Aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

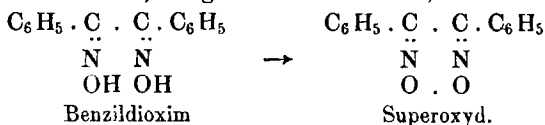
Während bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetondioarbonester unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendiooxyd ohne Weiteres Dinitrosoacetone¹⁾ entsteht, liefert Acetondioarbonester, wenn er unter den üblichen Bedingungen mit salpetriger Säure behandelt wird, Producte, welche lediglich ein einziges Atom Stickstoff enthalten. Wie bereits früher²⁾ festgestellt wurde, entsteht dabei zunächst Mononitrosoacetondioarbonester, welcher unter dem weiteren Einfluss der salpetrigen Säure in Oxyisoxazoldioarbonester übergeht. Die salpetrige Säure wirkt in diesem Fall nicht substituierend sondern als Oxydationsmittel auf das Monoxim, und das letztere liefert dabei nicht das erwartete Dioxim, sondern verliert lediglich 2 Atome Wasserstoff:



Die Einführung zweier Atome Stickstoff in den Acetondioarbonester gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man ihn einer energischeren Behandlung mit salpetriger Säure, am besten mit sehr rother, rauchender Salpetersäure unterwirft. Dabei entsteht indessen nicht der Dinitrosoester sondern eine in gelben Blättchen krystallisirende, um zwei Atome Wasserstoff ärmere Substanz, welche als ein Oxydationsproduct der intermediär gebildeten Dinitrosoverbindung aufgefasst werden muss. Ihre Entstehung unter den obwaltenden Bedingungen leuchtet ohne Weiteres ein:



Nach Entstehungsweise und Structur entspricht das Reactionsproduct den sogenannten Superoxyden der 1,2-Dioxime, deren erste Vertreter von Koreff⁴⁾ dargestellt worden sind, z. B.



¹⁾ H. v. Pechmann u. K. Wehsarg, diese Berichte 19, 2466; 21, 2998.

²⁾ H. v. Pechmann, diese Berichte 24, 857.

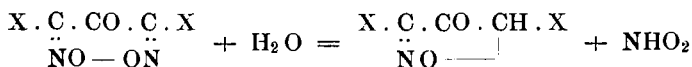
³⁾ X bedeutet in diesen und den folgenden Formeln soviel wie COOC₂H₅.

⁴⁾ Diese Berichte 19, 183.

Da die neue Verbindung nicht nur die Zusammensetzung sondern auch das Verhalten eines Superoxydes zeigt, so kann sie mit Recht als Superoxyd des Dinitrosoacetondicarbonesters bezeichnet werden.

Das neue Superoxyd ist den farblosen sogenannten Superoxyden der 1,2-Dioxime gegenüber zunächst durch seine gelbe Farbe ausgezeichnet, noch mehr aber durch seine grosse Reactionsfähigkeit. Bedenkt man, dass die Superoxyde der 1,2-Dioxime einen sechsgliedrigen, die Superoxyde von 1,3-Dioximen, wie das Acetondicarbonesterderivat eines ist, dagegen einen jedenfalls weniger resistenten siebengliedrigen Ring enthalten, so kann diese Verschiedenheit nicht überraschen. Vor Allem ist es das Verhalten gegen Alkalien und Reductionsmittel, wodurch die Verbindung charakterisirt ist und sich von den analogen Derivaten der 1,2-Dioxime unterscheidet.

Alkalische Agentien zerlegen das Superoxyd schon in der Kälte in salpetrige Säure und Oxyisoxazoldicarbonester. Dabei wird eine NO-Gruppe eliminirt, indem sie hydrolytisch als salpetrige Säure abgespalten wird, und die dadurch geöffnete Kette schliesst sich auf's Neue unter Bildung eines Fünfringes — ein Mechanismus, welcher an die Verwandlung ringförmiger sechsgliedriger Orthodiketone in fünfgliederige Ringsysteme erinnert. Das nach der Gleichung:

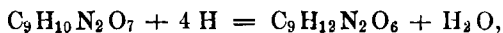


zunächst entstehende Spaltungsproduct geht durch eine einfache Umlagerung in das Isoxazolderivat über:

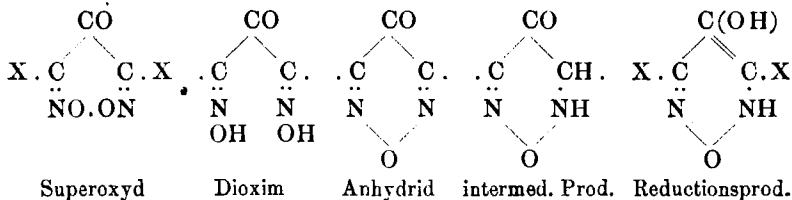


Alle Reductionsmittel greifen das Superoxyd mit der grössten Leichtigkeit an, selbst die schwächsten Agentien, wie schweflige Säure, verdünnte Jodwasserstoffsäure, sogar Bromwasserstoff wirken schon in der Kälte darauf ein; Leukofarbstoffe werden oxydirt. Die Superoxydnatur der Verbindung ist demnach viel deutlicher ausgeprägt als bei den Superoxyden der 1,2-Diketone, welche von schwefliger Säure, verdünntem Jodwasserstoff etc. nicht verändert werden. In diesem an die Chinone erinnernden Verhalten erblicken wir auch das wichtigste Argument für die angenommene Structur der Verbindung.

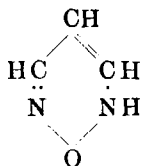
Das Reductionsproduct des Superoxydes ist aber weder das Dioxim noch sein Anhydrid, sondern eine Substanz, welche aus letzterem durch Aufnahme zweier Atome Wasserstoff und nachheriger Umlagerung entstanden ist. Der Vorgang, welcher sich durch folgende Bruttogleichung ausdrücken lässt:



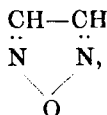
wird deutlicher durch Betrachtung folgender Formeln:



Man kann das Reductionsproduct als Abkömmling eines sechsgliedrigen Ringes



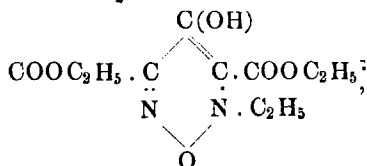
betrachten. Wir nennen denselben »Azoxazin« unter Anlehnung an A. Angeli's¹⁾ Bezeichnung »Azoxazol« für den analogen Fünfring



das Furazan von L. Wolff. Wir ziehen diese Bezeichnung der Widmann'schen Nomenclatur »Diazoxin« vor, weil dadurch der Anklang an die Diazoverbindungen vermieden wird. Demnach bezeichnen wir das Reductionsproduct des Superoxydes als Oxyazoxazindicarbonester.

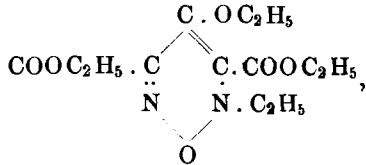
Das chemische Verhalten des Reductionsproductes bestätigt die in der obigen Formel niedergelegte Anschauung über seine Constitution. Es zeigt einerseits die Natur eines Phenols, indem es eine violette Eisenreaction giebt, anderseits einer schwachen zweibasischen Säure, insofern es zwei durch Metalle, Alkyle und Säureradiale vertretbare Wasserstoffatome besitzt, von welchen das eine an Stickstoff, das andere an Sauerstoff gebunden ist.

Führt man zunächst einen Alkylrest in die Verbindung ein, so tritt derselbe an die Stelle des Imidwasserstoffes und man erhält den *n*-Aethyl-oxyazoxazindicarbonester,

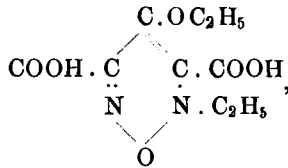


¹⁾ Diese Berichte 26, 529.

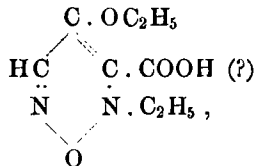
welcher noch Phenolcharakter besitzt und durch weitere Alkylierung in den indifferenten Diäthyl-oxyazoxazindicarbonester,



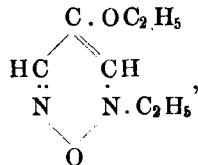
übergeht. Dieser Ester liefert bei der Verseifung die zweibasische Diäthyl-oxyazoxazindicarbonsäure,



welche durch Abspaltung einer Carboxylgruppe in die einbasische Diäthyl-oxyazoxazincarbonsäure,



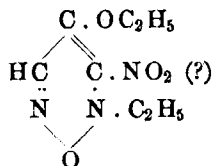
verwandelt wird. Welche von beiden Carboxylgruppen dabei austritt, wurde experimentell nicht weiter festgestellt, doch neigen wir, ohne freilich hinreichende Gründe dafür angeben zu können, zu obiger Formel, welche wir wegen der hypothetischen Stellung des Carboxyls indessen mit einem Fragezeichen versehen. Durch Verlust ihres Carboxyls geht die einbasische Säure endlich in die Muttersubstanz der ganzen Reihe, das Diäthyl-oxyazoxazin,



über, ein indifferentes, charakteristisch riechendes Oel.

Der bemerkenswerthen Festigkeit des diesen Körpern zu Grunde liegenden Ringsystems entspricht das Verhalten des Azoxazins gegen concentrirte Salpetersäure, welche es nicht etwa zerstört, sondern in ein Nitrosstitutionsproduct verwandelt. Da dasselbe Nitroderivat auch aus der einbasischen Säure durch Verdrängung der Carboxylgruppe erhalten werden kann, so ist es wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe darin die nämliche Stellung einnimmt wie

das Carboxyl in der einbasischen Säure, weshalb wir der Nitroverbindung die Formel



ertheilen.

Superoxyd des Dinitrosoacetondicarbonesters.

Der Körper entsteht neben Oxalsäure und dem sauren Ester der Mesoxalsäure bei der Einwirkung von rother Salpetersäure auf Acetondicarbonester oder dessen Mononitrosoverbindung. Zur Darstellung geht man am besten von ersterem aus und benutzt eine Salpetersäure, welche durch Einleiten von 20—25 pCt. Stickstofftrioxyd in rothe rauchende Salpetersäure erhalten wird.

Zu je 30 g dieser Säure, welche sich in einem mit Eiswasser zu kühlenden Kölbchen von ca. 150 ccm befindet, lässt man unter lebhaftem Umschütteln je 20 g rohen, aber alkoholfreien Acetondicarbonester tropfenweise zufließen. Nachdem Alles hinzugefügt ist, hält man 20 Minuten in der Kälte, wobei man ebenfalls manchmal umschütteln muss, um ein sonst nicht ausbleibendes plötzliches Ueber-schäumen des Reactionsproductes zu verhindern, und giesst endlich in Eiswasser, wodurch das in Wasser so gut wie unlösliche Superoxyd in Form blaugelber Blättchen ausgefällt wird. Man saugt ab — die Mutterlauge enthält die Mesoxalestersäure —, wäscht mit Wasser und krystallisirt aus kochendem Alkohol um. Ausbeute 33 pCt. des Ausgangsmaterials.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_7$.

Procente: C 41.9, H 3.9, N 10.9.

Gef. » » 41.9, 41.9, » 4.1, 3.9, » 11.1, 11.0.

Die Bestimmung der Moleculargrösse scheiterte einerseits an der Schwerlöslichkeit der Substanz in kalten Lösungsmitteln, anderseits ihrer Zersetzlichkeit bei anhaltendem Kochen selbst in indifferenten Solventien.

Schwefelgelbe Blättchen, Schmp. 117—118°. Bei höherer Temperatur findet lebhafte Zersetzung statt, wobei der Geruch nach Blausäure auftritt. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, viel leichter in den heissen Lösungsmitteln.

Ziemlich beständig gegen Säuren. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure fällt Wasser die unveränderte Substanz. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure oder beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Salzsäure entsteht Oxalsäure.

Verhalten gegen Alkalien. Uebergiesst man das Superoxyd mit stark alkalischen Agentien, wie Natronlauge, Ammoniak, concentrirter Sodalösung u. dgl., so geht es unter starker Temperaturerhöhung in Lösung, wobei aber völlige Zersetzung und der Geruch nach Blausäure auftritt. Mässigt man die Einwirkung durch Kühlung und Anwendung stark verdünnter Reagentien oder wählt man Ammoniumacetat oder salzsaures Hydroxylamin oder organische Basen, wie Anilin, Pyridin etc., so zerfällt das Superoxyd ziemlich glatt in salpetrige Säure und Oxyisoxazoldicarbonester. Zum Nachweis der salpetrigen Säure bewerkstelligt man die Spaltung am besten mit sehr verdünntem kohlen-sauren Natrium, zur Identification des Isoxazolderivates durch Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol, bis die Lösung entfärbt ist, worauf durch Wasser das Spaltungsproduct mit allen früher¹⁾ beschriebenen Eigenschaften ausgefällt werden kann.

Verhalten gegen Reductionsmittel. Durch die gewöhnlichen Reductionsmittel, auch durch kalte schweflige Säure, ja selbst durch starke Bromwasserstoffsäure wird das Superoxyd zu Oxyazoxazindicarbonester reducirt. Auch Phenylhydrazin wirkt nur reducirend. Versetzt man eine äusserst verdünnte Jodkaliumlösung mit Schwefelsäure und Stärkelösung und fügt dann einen Tropfen alkoholische Superoxydlösung hinzu, so tritt sofort Blaufärbung ein. Erwärmt man eine Lösung von etwas Leukomalachitgrün in verdünnter Essigsäure mit einer Spur Superoxyd, so wird die Flüssigkeit intensiv grün gefärbt.

Verarbeitung der Mutterlaugen von der Darstellung des Superoxydes auf Mesoxalestersäure. Diese Verbindung kann in Form ihres Phenylhydrazons leicht aus den genannten Mutterlaugen isolirt werden. Zu diesem Zweck werden dieselben in einer geräumigen Schale mit so viel Krystallsoda versetzt, dass Tropäolinpapier eben noch violett wird. Dann zerstört man durch Harnstoff die salpetrige Säure, fügt Natriumacetat hinzu und versetzt endlich mit einer Auflösung von Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure, worauf sich das Hydrazon nach einiger Zeit in gelben, verfilzten Nadeln abscheiden soll. Ausbeute 30—40 pCt. des angewandten Esters.

Die Zerstörung der salpetrigen Säure kann mit demselben Erfolg aber ökonomischer durch Mangandioxyd bewerkstelligt werden. In diesem Fall macht man die Lösung essigsauer und fügt in kleinen Portionen so lange frisch gefällten Braunstein hinzu, als derselbe gelöst wird. Sollte sich die Flüssigkeit erwärmen, so muss durch Eisstückchen gekühlt werden. Bei diesem Verfahren ist es nicht zweckmässig, mehr als 1 L Mutterlauge auf einmal zu verarbeiten.

¹⁾ Diese Berichte 24, 861.

Oxyazoxazindicarbonester.

Diese Verbindung entsteht, wenn man das Superoxyd mit wässriger schwefliger Säure, mit saurer Zinnchlorür-Lösung, mit starkem Jod- oder Bromwasserstoff in der Kälte zusammenstellt.

Zur Darstellung werden am besten je 20 g Superoxyd mit etwas Wasser angerührt und mit ca. 100 g käuflicher Natriumbisulfid-Lösung übergossen. Unter Temperaturerhöhung entsteht zunächst eine braune Lösung, worauf man sofort abkühlt und 12 Stunden stehen lässt. Nach dieser Zeit hat sich die Flüssigkeit in einen dicken, aus weissen verfilzten Nadeln bestehenden Brei des Reductionsproductes verwandelt. Zur Reinigung wird es aus heissem verdünntem Alkohol umkrySTALLISIRT. Ausbeute 65—70 pCt. des Superoxyds.

Analyse: Berechnet für: $C_9H_{12}N_2O_6$.

Procente: C 44.3 H 4.9 N 11.5.

Gef. * C 44.2, 44.4, H 4.9, 4.9, N 11.9, 11.5¹⁾

Moleculargewicht: Ber.: 244.

Gef. nach der Siedemethode in Alkohol: 246; 238.

Obwohl die analytischen Daten und die Eigenschaften des Reductionsproductes unzweideutig darthun, dass dasselbe wirklich die angenommene Zusammensetzung und nicht die um 2 Atome Wasserstoff ärmere Formel des Dioximanhidrides mit 4.1 pCt. H besitzt, wurde die Menge Wasserstoff, welche zur Reduction des Superoxydes verbraucht wird, durch einen besonderen Versuch quantitativ bestimmt. Zu dem Ende wurde die Menge Jod, welche eine abgewogene Quantität Superoxyd aus Jodwasserstoff freimacht, durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat festgestellt.

0.1295 g Superoxyd machten 2.206 g Jod frei, was entspricht 0.0174 g oder 1.54 pCt. Wasserstoff. Berechnet für 4 Atome Wasserstoff, welche zur Bildung des Azoxazinderivates nothwendig sind, sind 1.55 pCt.

Weisse, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 169°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen; nicht unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwerer in Aether, Benzol; etwas in kochendem Wasser. Eisenchlorid färbt die wässrig-alkoholische Lösung intensiv violett. Löslich in verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten. Bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normalkali und Phenolphthaläin verhält sich die Verbindung wie eine einbasische Säure; bei Anwendung von Lakmestinctur tritt die Endreaction schon früher ein als für eine einbasische Säure. Dass sie aber trotzdem zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome besitzt, folgt u. a. aus dem in der Einleitung geschilderten Verhalten ihrer Silberalze gegen Jodalkyl. Versetzt man die Lösung in verdünntem Alkali mit concentrirter Lauge, so fällt ein weisses Alkalisalz aus,

¹⁾ Die Stickstoffbestimmungen dieser und der übrigen hier beschriebenen Substanzen fallen nur dann nicht zu hoch aus, wenn man sehr langsam verbrennt und eine lange Kupferspirale anwendet.

welches beim Stehen allmählich verschwindet, indem gleichzeitig Verseifung eintritt. Ist die Verbindung nicht ganz rein, so wird die Flüssigkeit dabei vorübergehend blau. Das Verseifungsproduct ist eine aus Wasser krystallisirende Säure vom Schmp. 114°, welche nicht untersucht wurde. Die neutrale Lösung des Reductionsproductes in verdünnter Natronlauge giebt mit den meisten Schwermetallsalzen amorphe, wenig charakteristische Niederschläge. Beim Kochen mit alkalischer Silberlösung tritt Spiegelbildung ein. Fügt man zu der in Wasser suspendirten Verbindung etwas Natriumnitrit, so entsteht eine Lösung, welche durch ihr energisches Reduktionsvermögen gegen ammoniakalisches Silber ausgezeichnet ist. Bei der Behandlung mit Bromwasser entsteht aus dem Reductionsproduct Mesoxalestersäure, welche als Hydrazon abgeschieden werden kann.

n-Acetylverbindung.

Eine prächtig krystallisirende Acetylverbindung des Oxyazoxazindicarbonesters erhält man in quantitativer Ausbeute, wenn man den Ester bei gewöhnlicher Temperatur in 7 Theilen Essigsäureanhydrid auflöst und im Vacuum über Kalk verdunsten lässt. Durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin erhält man lange, seidenglänzende Nadeln. Nach der Analyse ist der Körper eine Monoacetylverbindung, in welcher der Säurerest an den Stickstoff gebunden ist, weil sie mit Eisenchlorid noch die Phenolreaction zeigt.

Analyse: Ber. für $C_3H_{11}(C_2H_3O)N_2O_6$.

Procente: C 46.2, H 4.9, N 9.8,

Gef. » » 46.3, 46.0, » 5.1, 5.1, » 10.0.

Schmp. 93°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, zersetzt sich bei höherer Temperatur. Löslich in Chloroform und Benzol, nicht in Aether und Ligroin. Ferner löslich in Wasser und Alkohol; diese Lösungen färben sich allmählich gelb. Eisenchlorid verursacht darin eine rothe Färbung.

n-Aethyl-oxyazoxazindicarbonester.

Zur Darstellung dieser Verbindung eignet sich nur die Alkylierung mittels des Monosilbersalzes. Der einmal umkrystallisirte und mit Wasser angerührte Ester wird in etwas weniger als der theoretischen Menge $\frac{2}{10}$ -Normalnatronlauge gelöst und mit der berechneten Menge Normalsilberlösung ausgefällt. Der weisse gelatinöse Niederschlag wird abgesaugt und wegen seiner Löslichkeit in Wasser und verdünntem Alkohol ohne Weiteres möglichst trocken gepresst, zerrieben und im Vacuum völlig getrocknet.

Das Salz bleibt weiss, wenn das Ausgangsmaterial rein ist, sonst wird es schnell dunkel, wodurch indessen die Ausbeute nicht wesentlich beeinträchtigt wird. Das völlig trockne Salz wird endlich mit

Aether übergossen und so lange mit Jodäthyl erwärmt, bis eine Probe des Niederschlages an Salpetersäure kein Silber mehr abgibt, was nach 1—2 Stunden der Fall ist.

Filtrat und ätherische Auszüge des Jodsilbers hinterlassen eine farblose Krystallmasse, welche zuerst aus kochendem Lignoïn umkrystallisirt und dann aus der Lösung in Aceton durch vorsichtigen Zusatz von Wasser ausgefällt wird. Ausbeute 80 pCt. des Reductionsproductes.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O_6$.

Procente: C 48.5, H 5.9, N 10.3,

Gef. » » 48.2, 48.9, » 6.0, 6.0, » 10.6.

Schmp. 74°. In kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, schwerer in Aether, unlöslich in Wasser und Lignoïn. Die wässrig-alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid roth gefärbt, weshalb wir annehmen, dass die Aethylgruppe an den Stickstoff und nicht in das Hydroxyl getreten ist. Löslich in Alkalien und kohlelsauren Alkalien.

Bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normalalkali und Phenolphtaleïn verhält sich die Verbindung noch wie eine einbasische Säure. Beim Kochen der alkalischen Lösung entsteht ein flüchtiges, nach Crotonaldehyd riechendes Oel, welches ammoniakalisches Silber reducirt; die nicht äthylirte Verbindung zeigt dieses Verhalten nicht.

Benzoylverbindung.

Während der Oxyazoxazindicarbonester mit Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode behandelt nur Spuren eines unlöslichen Productes liefert, erhält man aus dem *n*-Aethylderivat nach diesem Verfahren leicht ein schönes Benzoat, welches aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_7$.

Procente: C 57.4, H 5.3,

Gef. » » 57.2. » 5.3.

Farblose Nadeln, Schmp. 69°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalien. Eisenchlorid giebt keine Reaction.

Diäthyl-oxyazoxazindicarbonester.

Die directe Einführung zweier Alkyle in den Oxyazoxazindicarbonester scheiterte an der Unbeständigkeit des Disilbersalzes, welches am Licht sofort schwarz wurde. Ohne Schwierigkeit erhält man das Diäthylderivat, wenn man von dem Silbersalz der Monoäthylverbindung ausgeht.

Dieses Silbersalz, welches von gelber Farbe ist, wird nach dem oben gegebenen Verfahren dargestellt, getrocknet und mit Jodäthyl digerirt. Die ätherische Lösung des Reactionsproductes wird mit

verdünnter Sodalösung gewaschen, bis eine Probe durch Eisenchlorid nicht mehr geröthet wird, und der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 85 pCt. von der Monoäthylverbindung.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}N_2O_6$.

Procente: C 52.0, H 6.7,
Gef. » » 51.8. » 6.9.

Verfilzte Nadeln, Schmp. 72°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei dem Monoäthylderivat. Unlöslich in Alkalien. Eisenchlorid giebt keine Reaction.

Diäthyl-oxyazoxazindicarbonsäure.

Wird der oben beschriebene Ester mit überschüssiger 10procentiger Natronlauge auf dem Wasserbad erwärmt, bis nach etwa einer Viertelstunde alles in Lösung gegangen ist und nach dem Erkalten mit concentrirter Salzsäure angesäuert, so krystallisirt ein Theil der Säure aus, der Rest wird der Mutterlauge durch viermaliges Schütteln mit Aether entzogen. Zur Reinigung krystallisirt man aus der zehnfachen Menge heissen Wassers um.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_2O_6$.

Procente: C 44.3, H 4.9, N 11.5.
Gef. » » 44.4, 43.9, » 4.5, 4.9, » 11.9.

Farblose, aus Tafeln bestehende Würzchen, Schmelzpunkt 136.5°. Gegen 200° wird Kohlenoxyd abgespalten. Löslich in den meisten Solventien.

Verhalten bei der trocknen Destillation. Erhitzt man die zweibasische Säure nur über ihren Schmelzpunkt oder unterwirft man sie der trocknen Destillation, so entstehen unter Kohlensäureabspaltung gleichzeitig zwei Producte, die krystallisirende einbasische Diäthyl-oxyazoxazincarbonsäure und ein neutrales Oel, das Diäthyl-oxyazoxazin.

Zur Darstellung der beiden Verbindungen unterwirft man die Dicarbonsäure am besten der Destillation im luftverdünnten Raum, spült das halb feste oder dickflüssige Destillationsproduct in einen Kolben und leitet Wasserdampf ein. Dadurch wird das indifferente Oel abgetrieben, während die Säure zurückbleibt.

Diäthyl-oxyazoxazincarbonsäure.

Zur Isolirung der nach vorstehenden Abgaben dargestellten Säure wird der Kolbeninhalt nach dem Abtreiben des Oeles auf dem Wasserbad völlig zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 5 Th. Essigester aufgenommen und diese Lösung mit 10 Th. Ligroin vermischt. Nach einiger Zeit erhält man schöne glasglänzende Prismen, welche jetzt aus Wasser in derben farblosen Nadeln krystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_2O_4$.

Procente: C 48.0, H 6.0, N 14.0.

Gef. » » 47.9, » 6.1, » 14.4, 14.1.

Schmelzpunkt 109°. Löslich in den meisten Solventien. Beim Erhitzen für sich destillirt die Säure zum grössten Theil unzersetzt. Durch Erhitzen ihres Silbersalzes kann Diäthylxyazoxazin dargestellt werden.

Diäthyl-oxyazoxazin.

Das nach dem obigen Verfahren erhaltene wässrige Destillat, in welchem diese Verbindung theils gelöst, theils in Form farbloser Oeltröpfchen suspendirt ist, wird mit fester Potasche gesättigt und mit Aether erschöpft. Das nach Entfernung des Aethers hinterbleibende Oel wird zur Reinigung im Vacuum fractionirt, wobei unter einem Druck von 32 mm die Gesamtmenge innerhalb 129 und 131° überging. Nach zweimaliger Rectification ist die Verbindung analysenrein.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}N_2O_3$.

Procente: C 53.8, H 7.7.

Gef. » » 53.8, » 7.7.

Dampfdichte, gefunden in der Barometerleere, 36.5; berechnet auf H = 1.39.

Farbloses Oel von schwachem aber charakteristischem Geruch, der entfernt an Buttersäureäther erinnert. Unzersetzt flüchtig. Siedepunkt unter 32 mm bei 130.5°, bei 720 mm, nach der Methode von Siwoloboff¹⁾ bestimmt, bei 215°. Schwerer als Wasser. Wenig löslich in Wasser. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Weder basisch noch sauer. Unlöslich in conc. Salzsäure. Concentrirte Salpetersäure führt zu einem Mononitroderivat.

Diäthyl-oxynitroazoxazin.

Trägt man das Oel in Salpetersäure vom spec. Gew. 1.405 ein, so wird es unter Temperaturerhöhung aufgenommen und Wasser fällt aus der Lösung das Nitroderivat in Form farbloser Blättchen. Dieselbe Verbindung entsteht aus der Monocarbonsäure, wenn man dieselbe einige Minuten mit Salpetersäure im Wasserbad erwärmt. Die Dicarbonsäure wird unter diesen Umständen von Salpetersäure nicht angegriffen. Das Product wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute theoretisch.

Analyse: Ber. für $C_7H_{11}(NO_2)N_2O_3$.

Procente: C 41.8, H 5.5, N 20.9, NO_2 22.9²⁾.

Gef. » » 41.9, » 5.5, » 21.1, » 23.0.

¹⁾ Diese Berichte 19, 795.

²⁾ Nach der trefflichen Methode von Limpricht, diese Berichte 11, 35, bestimmt.

Farblose, glänzende Blättchen, Schmelzpunkt 69°. Unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Solventien. Unlöslich in Alkalien und Säuren. Durch saure Zinnchlorürlösung schon in der Kälte reducirt.

198. W. Muthmann und J. Schäfer: Untersuchungen
über das Selen.

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

1. Ueber Alkaliselenbromide.

Bekanntlich vermögen die Tellurtetrahalogenide mit den Alkalihalogeniden Doppelverbindungen vom allgemeinen Typus $\overset{I}{M}_2\text{TeHa}_6$ zu bilden, welche in ihrer Zusammensetzung den Alkalihalogenplatinaten völlig entsprechen. Diese Verbindungen sind mehrfach dargestellt und untersucht worden; eine erschöpfende Beschreibung der interessanten Körper hat vor Kurzem Wheeler¹⁾ gegeben, welcher gezeigt hat, dass dieselben in wasserfreiem Zustande in regulären Oktaedern krystallisiren, also völlig isomorph mit den entsprechenden Verbindungen der Elemente der Platingruppe sind. Mit denselben Verbindungen hat sich der eine von uns ebenfalls beschäftigt und ist zu ähnlichen Resultaten wie Hr. Wheeler gekommen; einige kurze Ergänzungen zu der Wheeler'schen Publication werden am Schluss dieser Arbeit mitgetheilt werden.

Es lag die Vermuthung nahe, dass das dem Tellur so nahe verwandte Selen gleichfalls derartige Verbindungen geben würde, und haben wir unser Hauptaugenmerk auf die Darstellung dieser Selenverbindungen gerichtet, über die bis jetzt noch nichts bekannt war. Wir möchten die Resultate der noch nicht völlig abgeschlossenen Untersuchung hier kurz mittheilen, mit dem Bemerkten, dass eine ausführliche Abhandlung über den Gegenstand in Kurzem in der Zeitschrift für anorganische Chemie erscheinen wird.

Bekanntlich erhält man die erwähnten Tellurverbindungen in der Weise, dass eine Lösung von Tellurdioxyd in der betr. Halogenwasserstoffsäure mit dem Alkalihalogenid versetzt und die Mischung, welche einen grossen Ueberschuss von Tellur enthalten muss, eingedampft wird. Es krystallisiren dann die Doppelverbindungen in regulären Oktaedern aus; die Chlorverbindungen sind schön gelb, die Bromverbindungen orange gelb und die Jodverbindungen schwarz gefärbt; die sämmtlichen Doppelverbindungen zersetzen sich mit Wasser in Tellurdioxyd, Halogenwasserstoffsäure und die Alkalihalogenide.

¹⁾ American Journal of Science [3] 45, 267.