

$\beta$ -Naphtol.

Das Pikrinsäure- $\beta$ -Naphtol ist in Wasser so löslich, dass es nicht zur Abscheidung gelangt, wenn man die kalt gesättigten, wässrigen Lösungen der Componenten mit einander mischt. Man muss deshalb bei der Berechnung der Analysen die Löslichkeit des Pikrates berücksichtigen. Ich fand, dass aus je 100 ccm der Pikrinsäurelösung durchschnittlich etwa 0.0075 g  $\beta$ -Naphtol nicht zur Abscheidung gelangen. Die sich hieraus ergebende Correctur ist bei den folgenden Beleganalysen in Anrechnung gebracht worden.

## Beleganalysen.

angewendet	gefunden	Differenz
0.0963	0.0968	+0.0005
0.1330	0.1307	-0.0023
0.1877	0.1862	-0.0015
0.2619	0.2910	-0.0009
0.5381	0.5422	+0.0041

## 211. W. Lossen: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin und Aethoxylamin auf Oxaläther.

[Nach Versuchen der HHrn. P. Behrend<sup>1)</sup> und F. Schäfer<sup>2)</sup>.]

(Eingegangen am 19. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Am Schluss<sup>3)</sup> seiner Arbeit über die Oxalhydroxamsäure erwähnt H. Lossen, dass er einige Beobachtungen über eine mit der Oxalhydroxamsäure isomere Verbindung gemacht habe. Vornehmlich der Wunsch, eine solche Verbindung wo möglich genau kennen zu lernen, veranlasste mich, die Einwirkung des Hydroxylamins auf Oxaläther unter mehrfach abgeänderten Umständen untersuchen zu lassen.

### I. Isomere Oxalhydroxamsäure? (Behrend.)

Salzsaures Hydroxylamin (2 Mol.) wurde in gesättigtem Barytwasser (1 Mol.) gelöst, zu dieser Lösung Oxaläther (1 Mol.) zugesetzt, welcher sich nach einigem Schütteln auflöste. Nach einiger Zeit schied sich ein Baryumsalz aus, welches etwas Oxalsäure enthielt, mit Eisenchlorid aber auch die für Hydroxamsäuren charakteristische Färbung zeigte. Das Filtrat reagirte sauer und enthielt ebenfalls noch Oxalsäure; dieselbe wurde zunächst durch allmählichen Zusatz

<sup>1)</sup> P. Behrend: Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf Hydroxylamin und Aethoxylamin. Dissertation, Königsberg 1885.

<sup>2)</sup> F. Schäfer: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxaläther. Dissertation, Königsberg 1892.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 150, 322.

von Barytwasser und Filtration des Oxalats entfernt, sodann durch weitere Neutralisation mit Barytwasser ein Baryumsalz niedergeschlagen, welches abfiltrirt und mit warmem Wasser gewaschen wurde. Da beim Trocknen des Salzes über Schwefelsäure auch nach längerer Zeit Gewichtsconstanz nicht eintrat, wurde versucht, im Thermostaten zu trocknen. Nach dreitägigem Ermärmen auf eine  $60^{\circ}$  nicht übersteigende Temperatur explodirte das Salz unter Zertrümmerung des Thermostaten. Eine neu dargestellte Portion wurde vorsichtig bei  $50^{\circ}$  bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Der Baryum- und Kohlenstoffgehalt <sup>1)</sup> stimmten überein mit der Formel  $(C_2H_3N_2O_4)_2Ba$ .

Analyse: Ber. für  $C_4H_6N_4O_8Ba$ .

Procente: C 12.8, Ba 36.5,

Gef. » » 12.8, 12.8, » 36.6, 36.6.

Wegen der sehr explosiven Eigenschaften des Salzes wurden Wasserstoff und Stickstoff nicht bestimmt.

Das Salz zersetzte sich schon bei längerem Liegen an der Luft unter Bildung von Oxalat und etwas Carbonat.

Ein Silbersalz,  $C_2H_2N_2O_4Ag_2$ , wurde in der Weise gewonnen, dass die durch Wechselwirkung von Hydroxylaminsalz, Barytwasser und Oxaläther erhaltene Lösung durch die ihrem Chlorgehalt entsprechende Menge von Silbernitrat, durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure vom Baryt befreit, dann mit weiteren Mengen von Silbernitrat versetzt und gleichzeitig vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt wurde. Der weisse Niederschlag schwärzte sich am Lichte nur wenig, liess sich gut über Schwefelsäure trocknen, explodirte aber ebenfalls schon bei  $50^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_2H_2N_2O_4Ag_2$ .

Procente: Ag 64.7.

Gef. » » 64.0.

In entsprechender Weise wurde ein Calciumsalz aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung durch Chlorcalcium niedergeschlagen, welches, über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, der Formel  $C_2H_2N_2O_4Ca + 4H_2O$  entsprach.

Analyse: Ber. Procente: C 10.4, H 4.3, Ca 17.4.

Gef. » » 9.9, » 4.1, » 17.6.

Explodirte ebenfalls schon bei  $50^{\circ}$ , weshalb eine directe Krystallwasserbestimmung unmöglich war.

Ein Kupfersalz, erhalten durch Fällung der mit Ammoniak neutralisirten Lösung mit Kupfersulfat, war ein hellgrüner Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach längerem Trocknen über Schwefelsäure annähernd der Formel  $C_2H_2N_2O_4Cu + H_2O$  entsprach.

<sup>1)</sup> Derselbe wurde auf die von H. Lossen angegebene Weise mit Salpetersäure bestimmt. (loc. cit. 316).

Analyse: Ber. Proc. C 12.0, H 2.0, N 14.0, Cu 31.8  
 Gef. » » 11.2, 11.4, » 2.3, 2.5, » 13.6, » 32.4, 32.5.

Verlor bei 40° nicht an Gewicht, explodirte bei 50°.

Die vier analysirten Salze leiten sich ab von einer Säure  $C_2H_4N_2O_4$ . Das durch allmähliche Neutralisation aus saurer Lösung erhaltene Baryumsalz ist ein saures, die aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung erhaltenen sind neutrale Salze.

Diese Salze unterscheiden sich von denjenigen der bekannten Oxalhydroxamsäure in Folgendem:

1. Das Baryumsalz durch seine Zusammensetzung; dasjenige der Oxalhydroxamsäure entspricht, unter wechselnden Bedingungen dargestellt, der Formel  $C_2H_2N_2O_4Ba + (C_2H_3N_2O_4)_2Ba$  und enthält 43.5 pCt. Baryum.

2. Durch ihre grosse Unbeständigkeit und die Leichtigkeit, mit welcher sie explodiren. Hr. Lossen hebt ausdrücklich hervor, dass die von ihm dargestellten Salze der Oxalhydroxamsäure mit Ausnahme des Hydroxylamin- und Silbersalzes bei 110° getrocknet werden können.

3. Am meisten dadurch, dass sich aus ihnen die gut charakterisirte, schwer lösliche, krystallinische, verdünnten Mineralsäuren gegenüber beständige Oxalhydroxamsäure nicht abscheiden liess. Die Säure der beschriebenen Salze ist leicht löslich; es gelang aber nicht, dieselbe zu isoliren; bei Zerlegung der Salze mit stärkeren Mineralsäuren trat Zersetzung unter Bildung von Oxalsäure ein. Auch bei dem Versuch, Alkalisalze durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Alkalisulfaten zu erhalten, bildeten sich Oxalate.

## II. Darstellung von Oxalhydroxamsäure (Schäfer).

Versuche, beim Arbeiten nach der von H. Lossen angegebenen Methode die Ausbeuten zu verbessern, hatten kein günstiges Ergebniss.

Erheblich verbessert wurde die Darstellung, als freies, nach der Methode von Lohry de Bruyn gewonnenes Hydroxylamin zur Anwendung kam. Auf 1 Mol. Oxaläther wurden stets 3 Mol. Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung, die man durch Vermischen der einzelnen, bei dem Verfahren von Lohry de Bruyn erhaltenen Destillate in beliebiger Stärke erhalten kann, angewandt; stets wurde der Oxaläther in die Hydroxylaminlösung getropft.

Die Stärke der Hydroxylaminlösung war durch Titration mit Ferrisulfat und Chamäleon festgestellt.

Die mit Lösungen von verschiedener Concentration angestellten Versuche ergaben folgendes:

1. 30procentige Hydroxylaminlösung: starke Erhitzung auf Zusatz von Oxaläther; es scheidet sich sofort eine harte Krystallmasse aus.

2. 15procentige Hydroxylaminlösung: jeder Tropfen des unter Umrühren zugesetzten Oxaläthers erzeugt sofort einen Niederschlag; schon wenn  $\frac{1}{3}$  des erforderlichen Oxaläthers zugesetzt ist, hindert der dicke, ausgeschiedene Krystallbrei die leichte Vertheilung und fernere Einwirkung des übrigen Oxaläthers.

3. 4procentige Hydroxylaminlösung: nachdem aller Oxaläther zugesetzt ist, fängt die Lösung an, oxalhydroxamsaures Hydroxylamin auszuschleiden; die Ausscheidung betrug nach 2 Tagen 68 pCt. der theoretischen. Weitere Mengen konnten aus der Mutterlauge durch alkoholisches Ammoniak niedergeschlagen werden.

Die ca. 4procentige Lösung erschien am geeignetsten zur Darstellung. Noch verdünntere schieden weniger Salz aus.

Die Ausscheidungen waren oxalhydroxamsaures Hydroxylamin. Zusatz von alkoholischem Ammoniak zum Filtrat schied einen Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung bei wiederholten Darstellungen ziemlich gut mit der Formel  $C_6 H_{18} N_8 O_{10}$  übereinstimmte, der aber doch wohl nur ein Gemenge verschiedener Salze war<sup>1)</sup>. In heissem Wasser löste er sich ziemlich leicht; beim Erkalten krystallisirte oxalhydroxamsaures Ammoniak aus.

Analyse: Ber. für  $C_2 H_4 N_2 O_4 \cdot NH_3$ .

Procente: C 17.5, H 5.1, N 30.7.

Gef. » » 18.1, » 5.1, » 30.5.

Ein aus diesem Salz dargestelltes Baryumsalz enthielt 43.2 pCt. Baryum.

### III. Salze und Derivate der Hydroxyloxaminsäure<sup>2)</sup>,

$C_2 H_3 NO_4$ . (Behrend, Schäfer.)

Solche sind unter verschiedenen Umständen erhalten worden.

Zu einer Auflösung von Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) wurde alkoholische Kalilauge (2 Mol.) gegeben, das ausgeschiedene Chlorkalium entfernt, dann Oxaläther (1 Mol.) zugefügt. Die klare alkoholische Lösung reagirte sauer und gab sowohl mit alkoholischer Kalilauge als alkoholischer Natronlauge Niederschläge der betreffenden Salze. Das ausgeschiedene Kaliumsalz zeigte schwach alkalische

<sup>1)</sup>  $C_6 H_{18} N_8 O_{10}$  kann zerlegt werden in  $2 C_2 H_4 N_2 O_4 + C_2 H_4 N_2 O_2 + 2 NH_3$ , d. h. in 2 Mol. Oxalhydroxamsäure, 1 Mol. Oxamid und 2 Mol. Ammoniak. Die Löslichkeit in Wasser spricht gegen einen Gehalt an Oxamid. 2 Mol. Oxalhydroxamsäure + 1 Mol. Oxamid haben aber dieselbe Zusammensetzung wie 1 Mol. Oxalhydroxamsäure und 2 Mol. Oxamin-hydroxamsäure,  $H_2 N \cdot CO \cdot C(N \cdot OH) \cdot OH$ . — (Vergl. Hantzsch, diese Berichte 27, 803.)

<sup>2)</sup> Diesem von Behrend und Schäfer gebrauchten Namen entspricht die Strukturformel  $HO_2C \cdot CO \cdot NHOH$ . Richtiger ist vielleicht der der Formel  $HO_2C \cdot C(NOH)OH$  entsprechende Name Oxalmonohydroxamsäure.

Reaction und mit Salzsäure eine geringe Entwicklung von Kohlensäure. Als 8 g desselben nach dem Trocknen im Porcellanmörser zerkleinert werden sollten, explodirte das Salz mit grosser Heftigkeit; Mörser und Pistill wurden zerschmettert, die Stücke desselben weit weg geschleudert.

Das ebenfalls sehr explosive Natriumsalz entsprach, vorsichtig getrocknet, der Formel  $C_2H_2NO_4Na$ .

Analyse: Ber. Procente: C 19.0, H 1.6, Na 18.1.

Gef. » » 19.0, » 2.3, » 18.2.

Löste sich leicht in Wasser, zersetzte sich aber in Lösung unter Bildung von Oxalsäure.

Das entsprechende Kaliumsalz wurde noch einmal dargestellt und zwar unter Anwendung von essigsaurem Hydroxylamin, dessen alkoholische Lösung für sich durch alkoholische Kalilauge nicht gefällt wurde. Auf Zusatz von Oxaläther schied sich dann ein Kaliumsalz ab, welches im Verhalten und in der Zusammensetzung dem Natriumsalz entsprach.

Analyse: Ber. für  $C_2H_2NO_4K$ .

Procente: C 16.8, H 1.4, N 9.8, K 27.3.

Gef. » » 16.8, » 2.0, » 9.7, » 26.5.

Ein anderer Weg zur Darstellung der Salze dieser Säure führte über den Aethyläther derselben. Dieser wurde, wenn auch nicht ganz rein, erhalten, indem alkoholische Lösungen von Hydroxylamin und Oxaläther im Verhältniss von 1 Mol. : 1 Mol. in der Weise mit einander vermischt wurden, dass die 13 proc. Hydroxylaminlösung zu dem mit dem gleichen Volum absolutem Alkohol verdünnten Oxaläther zugetropft wurde. Die sauer reagirende Lösung schied bei 24 stündigem Stehen einen nur unbedeutenden Niederschlag ab; das Filtrat von demselben wurde im Vacuum verdunstet, der feste Rückstand mit Aether sorgfältig gewaschen. Die Analyse entsprach einem Gemenge der Säure  $C_2H_3NO_4$  mit ihrem Aethyläther, in welchem der letztere vorwaltet.

Analyse: Ber. für  $C_2H_3NO_4$ . Proc.: C 22.9, H 2.9, N 13.3.

» »  $C_2H_2NO_4.C_2H_5$ . » » 36.1, » 5.3, » 10.5.

Gef. » » 33.1, » 5.1, » 11.8.

Der Körper war ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser löslich. Ein Theil desselben wurde in Wasser gelöst, die Lösung im Vacuum verdunstet, um zu erfahren, ob dadurch die Aethylgruppe durch Wasserstoff ersetzt werde. Das war nicht der Fall; eine Analyse zeigte, dass die Zusammensetzung nicht wesentlich verändert war. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung entstand Oxalsäure.

Durch Einwirkung von Kalilauge entstanden aus dem Hydroxyl-oxaminsäureäther Salze der Hydroxyloxaminsäure. Der Aether (1 Mol.) wurde in wässriger Lösung mit alkoholischer Kalilauge

(1 Mol.) versetzt; direct schied sich wenig aus; auf weiteren Zusatz von Alkohol fiel ein hygroskopisches, sehr explosives Kaliumsalz aus, dessen Kalium- und Stickstoffgehalt einigermassen mit der Formel  $C_2 H_2 NO_4 K$  übereinstimmten.

Analyse: Ber. Procente: K 27.3, N 9.8.  
Gef. » » 29.9, » 8.6.

Qualitativ wurde in dem Salz etwas Oxalsäure nachgewiesen, deren Vorhandensein die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen erklärt.

Ein oxalsäurefreies Salz wurde in der Weise erhalten, dass die alkoholische Lösung des Aethers nach und nach mit kleinen Mengen alkoholischer Kalilauge versetzt wurde. Die zuerst entstehenden Niederschläge waren oxalsäurehaltig; nach deren Entfernung fiel durch weiteren Zusatz von alkoholischer Kalilauge ein ebenfalls sehr hygroskopisches explosives Salz, dessen Kalium- und Stickstoffgehalt mit der Formel  $C_2 H NO_4 K_2 + \frac{1}{2} H_2 O$  übereinstimmte.

Analyse: Ber. Procente: K 41.1, N 7.4.  
Gef. » » 41.0, » 7.1.

Das Salz zerfließt beim Stehen an der Luft schon nach kurzer Zeit, ist deshalb nicht leicht in zur Analyse geeignetem Zustand zu erhalten. Deshalb wurde durch Fällung seiner Lösung mit Bleiacetat das entsprechende Bleisalz dargestellt.

Analyse: Ber. für  $C_2 H NO_4 Pb$ .

Procente: C 7.7, H 0.3, N 4.5, Pb 66.8.  
Gef. » » 7.4, » 0.8, » 4.2, » 67.2.

Hydroxyloxaminsäuremethyläther. Zu in wasserfreiem Methylalkohol gelöstem Oxalsäuremethylester (1 Mol.) wurde eine 13procentige Lösung von Hydroxylamin (1 Mol.) gegeben. Die Lösung blieb klar, reagirte stark sauer, färbte sich mit Eisenchlorid violett. Sie wurde im Vacuum verdunstet, der feste Rückstand mit trockenem Aether sorgfältig ausgewaschen, bis kein oxalsaures Methyl mehr nachzuweisen war, und darauf, da er sehr hygroskopisch war, nochmals im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_2 H_2 NO_4 \cdot CH_3$ .

Procente: C 30.3, H 4.2, N 11.8,  
Gef. » » 29.7, » 4.6, » 12.0.

Schmelzpunkt  $120^\circ$ ; leicht löslich in Alkohol und in Wasser; zersetzt sich durch Erhitzen mit Wasser.

Das Verhalten gegen Basen war insofern abweichend von demjenigen der Aethylverbindung, als Salzbildung ohne Austritt der Methylgruppe stattfand.

Saures Natriumsalz,  $C_3 H_4 NO_4 Na + C_3 H_5 NO_4$ . Zu einer alkoholischen Lösung des Aethers (1 Mol.) wurde eine Lösung von Natriummethylat (1 Mol.) gesetzt; es schied sich sofort ein in

Wasser leicht lösliches, hygroskopisches, beim Erhitzen verpuffendes Salz ab.

Analyse: Ber. für  $C_6H_9N_2O_3Na$ .

Procente: C 27.7, H 3.5, N 10.8, Na 8.9.

Gef. » » 27.9, » 3.7, » 11.1, » 9.2.

Ammoniaksalz,  $C_3H_5NO_4 \cdot NH_3$ . Fiel als krystallinisches Pulver bei Zusatz von alkoholischem Ammoniak zu der Lösung des Methyläthers in heissem Alkohol. Leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich.

Analyse: Ber. für  $C_3H_5N_2O_4$ .

Procente: C 26.5, H 5.9, N 20.6.

Gef. » » 26.6, » 6.2, » 20.6.

Als dieses Ammoniaksalz in wässrigem Ammoniak gelöst wurde, schied sich nach längerem Stehen in geringer Menge ein Körper ab, dessen Zusammensetzung der Formel  $C_2H_7N_3O_3$  entsprach.

Analyse: Ber. Procente C 19.8, H 5.8, N 34.7.

Gef. » » 20.2, » 6.3, » 35.2.

Es ist wohl nicht zweifelhaft, dass dieser Körper das inzwischen von Hantzsch<sup>1)</sup> beschriebene Ammonsalz der Oxaminhydroxamsäure ist.

Ganz entsprechend entstand durch Einwirkung von Hydroxylamin auf hydroxyloxaminsaures Methyl das von H. Lossen beschriebene Hydroxylaminsalz der Oxalhydroxamsäure (gef. 27.0 pCt. N anstatt 27.5). Das aus demselben dargestellte Baryumsalz enthielt 43.3 pCt. Ba; ber. 43.5 pCt.

#### IV. Aethoxylamin und Oxaläther (Behrend).

Oxalhydroxamsaures Aethyl,  $C_2H_2N_2O_4(C_2H_5)_2$ .

Als Oxaläther (1 Molekül) mit Aethoxylamin (2 Moleküle) vermischt wurde, machte sich keine lebhaftere Reaction bemerklich; nach etwa 6-stündigem Stehen fing die Mischung an, allmählich zu einem Krystallbrei zu erstarren. Die durch Trocknen über Schwefelsäure von dem bei der Reaction gebildeten Alkohol<sup>2)</sup> befreiten Krystalle lösen sich leicht in Aether und Benzol, wenig in Wasser, nicht in Schwefelkohlenstoff. Chloroform schien am geeignetsten zum Umkrystallisiren. Schmelzpunkt  $153^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}N_2O_4$ .

Procente: C 40.9, H 6.8, N 15.9.

Gef. » » 41.8, » 7.0, » 15.3.

Die Verbindung hat sauren Charakter. Sie löst sich in Alkalien und kann durch verdünnte Salzsäure, welche sie auch beim Erwärmen nicht leicht zersetzt, wieder abgeschieden werden. Durch Erhitzen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 803.

<sup>2)</sup>  $C_2O_4(C_2H_5)_2 + 2 NH_2 \cdot OC_2H_5 = C_2H_2N_2O_4(C_2H_5)_2 + 2 C_2H_6O$ .

mit conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr wurde sie zerlegt, unter Bildung von Oxalsäure und Aethoxylamin. Mit Salpetersäure erwärmt, zersetzte sie sich unter lebhafter Gasentwicklung; beim Verdampfen bleibt ein Rückstand von Oxalsäure.

Das durch alkoholische Kalilauge erhaltene Kaliumsalz war so hygroskopisch, dass es sich schlecht zur Analyse eignete.

Das Natriumsalz entstand durch Erwärmen des Oxalhydroxamsäureäthers mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung als in Alkohol unlöslicher Niederschlag. Leicht in Wasser löslich, aber weniger hygroskopisch als das Kaliumsalz.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_2O_4Na_2$ .

Procente: Na 20.9.

Gef. » » 21.1.

Das Zinksalz fiel nicht aus bei Zusatz von Zinksulfatlösung zu der wässrigen Lösung des Natriumsalzes, schied sich aber beim langsamen Verdunsten der Lösung krystallinisch ab.

Ber. für  $C_6H_{10}N_2O_4Zn$ .

Procente: Zn 27.3.

Gef. » » 27.2.

Das Kupfersalz fiel als dichter grüner Niederschlag bei Zusatz von Kupfersulfatlösung zur Lösung des Natriumsalzes.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_2O_4Cu$ .

Procente: Cu 26.7.

Gef. » » 26.9.

Silbernitrat brachte in der Lösung des Natriumsalzes bei Zusatz geringer Mengen keinen Niederschlag hervor; erst wenn die Menge des zugesetzten Silbernitrats mehr als die Hälfte der theoretisch berechneten betrug, entstand eine bleibende Fällung des Silbersalzes. Unlöslich in Wasser, bei Lichtabschluss ohne Schwärzung aufzubewahren.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_2O_4Ag_2$ .

Procente: Ag 55.4.

Gef. » » 55.1.

Die Lösung des Natriumsalzes wurde auch durch Nickelsulfat und Quecksilberchlorid nicht durch die Salze der alkalischen Erden gefällt.

Methyläther,  $C_2N_2O_4(C_2H_5)_2(CH_3)_2$ . Erhalten durch Einwirkung von Jodmethyl (2 Moleküle) auf das in Aether vertheilte Silber-  
salz. Die Umsetzung war bei Lichtabschluss unter öfterem Umschütteln und zeitweiligem Erwärmen in 24 Stunden vollendet. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten über Schwefelsäure ein gelblich gefärbtes Oel.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{16}N_2O_4$ .

Procente: C 47.1, H 7.8, N 13.7.

Gef. » » 47.3, » 8.0, » 13.8.

Die Verbindung verbrannte nur schwer vollständig. Bei längerem Stehen schied sie kleine Krystalle aus, es gelang nicht, sie vollständig zum Erstarren zu bringen.

Indifferent gegen Basen; mit Alkohol und Aether mischbar, auf Wasser schwimmend; zersetzbar durch verdünnte Salpetersäure.

#### V. Einwirkung von Jodäthyl und Jodmethyl auf oxalhydroxamsaures Silber<sup>1)</sup> (Schäfer).

Das Product der Einwirkung von Jodäthyl auf benzhydroxamsaure Salze ist identisch mit dem der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethoxylamin. Die Frage war, ob bei der Oxalhydroxamsäure die Verhältnisse entsprechend liegen, und deshalb sollte oxalhydroxamsaures Aethyl auch aus oxalhydroxamsaurem Silber dargestellt werden. Wider alles Erwarten führte aber die Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz nicht zu einer zweifach, sondern zu einer vierfach äthylirten Oxalhydroxamsäure. Zunächst wurden auf 1 Mol. Silbersalz 2 Mol. Jodäthyl angewandt, indem letzteres zu dem in Aether vertheilten Salz gegeben wurde. Die Umsetzung ging nur langsam vor sich.

Die von dem unlöslichen Rückstand abfiltrirte Lösung hinterliess beim Verdunsten ein klares Oel, welches nicht zum Erstarren zu bringen war.

Die Analyse stimmt durchaus nicht mit der Formel  $C_2H_2N_2O_4(C_2H_5)_2$ , wohl aber mit  $C_2N_2O_4(C_2H_5)_4$  überein.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}N_2O_4$

Procente: C 51.7, H 8.6, N 12.1.

Gef. » » 50.5, 51.1, » 8.9, 8.5, » 13.6.

Die Verbindung verbrennt schwer vollständig.

Bei einem zweiten Versuche wurden auf 1 Mol. Silbersalz 4 Mol. Jodäthyl genommen; die Umsetzung schien etwas energischer zu verlaufen, das Product war das nämliche.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}N_2O_4$ .

Procente: C 51.7, H 8.6, N 12.1.

Gef. » » 51.2, » 8.6, » 12.5.

Die entsprechende Methylverbindung,  $C_2N_2O_4(CH_3)_4$ , wurde durch Einwirkung von oxalhydroxamsaurem Silber (1 Mol.) auf Jodmethyl (2 Mol.) erhalten als klares Oel, in welchem sich nach wochenlangem Stehen kleine Krystalle absetzten.

<sup>1)</sup> Bei Darstellung dieses Salzes durch Zusatz von Silbernitrat zu der in der entsprechenden Menge Kalilauge gelösten Säure wurde partielle Zersetzung des Silbersalzes beobachtet. Rein wurde dasselbe erhalten, als umgekehrt die Lösung des oxalhydroxamsauren Alkalis zu der Silberlösung gesetzt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}N_2O_4$ .

Procente: C 40.9, H 6.8, N 15.9.  
 Gef. » » 39.7, 40.1, » 7.1, 7.0, » 16.3.

Auf Oxalhydroxamsäure selbst wirkte Jodäthyl bei 14tägigem Stehen mit derselben nicht ein.

Die Säure konnte ohne Veränderung stundenlang mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt werden. — Auch Chlorbenzoyl wirkte auf die trockene Säure bei Siedehitze des Wassers trotz tagelangem Erhitzen nicht ein. — Beim Schütteln einer Lösung von Oxalhydroxamsäure (1 Mol.) in wässriger Kalilauge (2 Mol.) mit Chlorbenzoyl entstand Dibenzhydroxamsäure.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass Oxaläther in wechselnder Weise auf Hydroxylamin einwirken kann; je nach den Umständen entstehen verschiedene, den verschiedenen Amiden der Oxalsäure entsprechende Verbindungen.

Ich verkenne nicht, dass die Arbeit noch viele Lücken aufweist. Die einzelnen Verbindungen und die Umstände, unter welchen sich ganz bestimmte bilden, sind noch nicht scharf genug gekennzeichnet, gleich zusammengesetzte, auf verschiedenen Wegen erhaltene, noch nicht genau mit einander verglichen; von theoretischen Betrachtungen will ich ganz absehen. Es war meine Absicht, vor der Veröffentlichung das Mangelnde zu ergänzen. Da aber Hantzsch<sup>1)</sup> in dem mir soeben zugehenden Heft dieser Berichte ebenfalls Mittheilungen über Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxaläther macht, hielt ich es für angemessen, festzustellen, wie weit die Untersuchung des Gegenstandes im hiesigen Laboratorium gediehen ist und in welcher Richtung sie fortgesetzt wird.

Königsberg, 16. April 1894.

## 212. K. Auwers und A. Jacob: Ueber stereoisomere Butan-tetracarbonsäuren.

(Eingegangen am 9. April.)

### Einleitung.

Lässt man Natriummalonsäureester in alkoholischer Lösung auf Akonitsäureester einwirken, und verseift das entstandene Condensationsproduct durch Kochen mit Salzsäure, so erhält man, wie seinerzeit berichtet<sup>2)</sup>, ein Gemisch von drei Säuren. Die als Hauptproduct auftretende Säure vom Schmelzpunkt  $189^{\circ}$  wurde als Ketopentamethylendicarbonsäure,

$$\begin{array}{c} C_2O_2H \cdot CH \cdot CH_2 \\ > CO, \text{ erkannt; die bei } 244^{\circ} \\ C_2O_2H \cdot CH \cdot CH_2 \end{array}$$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27. 801.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 364.