

369. Wilhelm Traube: Ueber Isonitramin- und Oxazofettsäuren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ habe ich über eine neue Klasse von Verbindungen berichtet, welche durch Einwirkung von Stickoxyd auf Ketone, Acetessigester, substituirte Acetessigester u. s. w. in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat entstehen. Es treten hierbei zwei oder auch vier Moleküle Stickoxyd an die betreffenden Körper heran, indem ein oder zwei Wasserstoffatome durch die salzbildende Gruppe HN_2O_2 ersetzt werden.

Aus den Ketonen entstehen hierbei nicht einfach Substitutionsproducte; es entstehen vielmehr substituirte Kohlenwasserstoffe, indem z. B. aus dem Aceton gleichzeitig die Acetylgruppe als Essigsäure abgespalten wird.

Ich habe die neuen stickstoffhaltigen Verbindungen wegen ihrer Isomerie mit den Nitraminen als Isonitramine bezeichnet.

Die bisher von mir beschriebenen Verbindungen dieser Klasse waren nur in ihren Salzen beständig; aus diesen in Freiheit gesetzt, zerfielen sie, zum Theil momentan, schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Man kann nun von den Stickoxydverbindungen des Acetessigesters und seiner Substitutionsproducte aus zu einfacheren Verbindungen gelangen, welche die Isonitramingruppe noch enthalten, die jedoch eine relativ grössere Beständigkeit besitzen, wie ihre Stammsubstanzen.

Der Isonitramin-Acetessigester wird nämlich von Alkalien leicht verseift, indem gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten wird. Es entsteht dabei nach der Gleichung: $\text{CH}_3\text{COCNa}(\text{N}_2\text{O}_2\text{Na})\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaO}_2\text{N}_2\text{CH}_2\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ das Natriumsalz einer neuen, als Isonitramin-Essigsäure zu bezeichnenden Säure, deren Homologe aus den substituirten Acetessigestern ebenfalls leicht gewonnen werden können.

Zur Darstellung der letzteren ist eine längere Behandlung des ursprünglichen Isonitramins mit Alkali unnöthig.

Löst man das durch Einwirkung von Stickoxyd auf den alkylirten Acetessigester gewonnene Product in Wasser, so wird schon nach kurzer Zeit durch Bleiacetat das Bleisalz der entsprechenden Isonitramin-Fettsäure ausgefällt.

Die Isonitramin-Fettsäuren sind zweibasische Säuren, die gut krystallisirende Salze bilden. Die durch Abdampfen der Säuren mit

¹⁾ Diese Berichte 27, 1507 und 3291.

Ammoniakflüssigkeit dargestellten Ammoniaksalze enthalten indessen nur ein Molekül der Base. Die Bleisalze krystallisiren wasserfrei und sind sämmtlich in Wasser, wie in Essigsäure unlöslich und werden deshalb mit Vortheil zur Abscheidung und Reindarstellung der Säuren benutzt.

Die Silbersalze sind ebenfalls unlöslich und weit beständiger wie diejenigen der früher beschriebenen Isonitramine, indem sie, ohne zersetzt zu werden, selbst längere Zeit mit Wasser gekocht werden können.

Die freien Säuren halten sich in wässriger Lösung lange Zeit unzersetzt. Dampft man die Lösungen im Vacuum ein, so erhält man Syrupe, welche die Reactionen der Säuren noch aufweisen, die jedoch offenbar nicht völlig rein sind, wie man auch an denselben stets eine, wenn auch nur geringe Gasentwicklung beobachten kann.

Nur eine Säure wurde im krystallisirten Zustande gewonnen, die in Wasser schwer lösliche Isonitraminphenylpropionsäure.

Bezüglich der Constitution der Säuren konnte nachgewiesen werden, dass dieselben ein Stickstoffatom an Kohlenstoff und beide Stickstoffatome unter einander gebunden enthalten.

Auf die erste Thatsache weist zunächst der bei manchen Isonitraminen beobachtete leichte Uebergang in Isonitrosoverbindungen hin. Der Annahme einer durch Sauerstoff vermittelten ätherartigen Bindung zwischen Kohlenstoff und der stickstoffhaltigen Gruppe steht schon die grosse Beständigkeit der Verbindungen gegen Alkalien entgegen.

Direct geht das Vorhandensein einer Stickstoffkohlenstoffbindung aus den bei der Reduction vornehmlich in saurer Lösung erhaltenen Resultaten hervor.

Wie schon früher aus dem Methylendiisonitramin Methylamin erhalten wurde, so jetzt aus der Isonitraminessigsäure Amid-essigsäure.

Anders verläuft die Reduction in alkalischer Lösung. Es kann in diesem Falle aus der Isonitraminessigsäure freies Hydrazin gewonnen werden; ebenso, wie ich bereits früher mitgetheilt habe, unter ähnlichen Bedingungen auch aus dem Methylendiisonitramin ¹⁾.

Wenn nun auch insoweit die Constitution der Säuren, wie der Isonitramine überhaupt, festgestellt ist, so bleibt die weitere Gruppierung der Atome in der stickstoffhaltigen Gruppe vorläufig noch im Unklaren.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3291.

Die beobachteten Thatsachen lassen sich wohl durch die beiden folgenden Formeln für die Isonitramingruppe¹⁾ ungefähr gleich gut ausdrücken:



Einige Thatsachen, z. B. der Uebergang in Isonitrosoverbindungen scheinen entgegen meiner früher geäußerten Ansicht, dafür zu sprechen, dass die Isonitramine zu derselben Klasse gehören, wie die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf substituirte Hydroxylamine entstehenden Körper, wie solche von Behrend²⁾ und später von Wohl³⁾ und Bamberger⁴⁾ dargestellt worden sind, indem auch diese Körper zum Theil unter bestimmten Umständen Isonitrosoverbindungen liefern..

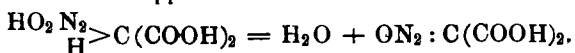
In jüngster Zeit sind auch von A. v. Baeyer⁵⁾ in der Campherreihe Verbindungen dargestellt worden, die die Gruppe HN_2O_2 enthalten und welche grosse Aehnlichkeit mit den von Behrend erhaltenen Körpern besitzen. Behrend sowohl als auch Baeyer halten es indessen durchaus noch nicht für sicher erwiesen, dass in diesen Verbindungen wirkliche Nitrosohydroxylamine der Formel $\text{RN} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{OH} \end{array}$ vorliegen.

Ich hoffe durch weitere Versuche entscheiden zu können, ob in der That die durch die Stickoxydreaction erhaltenen Verbindungen den aus Hydroxylaminderivaten durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehenden analog constituirt sind.

Ich habe weiterhin die Einwirkung des Stickoxyds auf Natriummalonsäureäther und substituirte Malonsäureäther untersucht.

Das aus dem ersteren entstehende ätherartige Product konnte nicht in völlig reinem Zustande gewonnen werden. Erst nach dem Verseifen des Körpers mit Alkalien gelangt man zu gut charakterisirten Verbindungen, den Salzen einer neuen, stickstoffhaltigen, von der Malonsäure sich ableitenden Säure.

Die Salze dieser Säure, die sich durch besonders stark explosive Eigenschaften auszeichnen, enthalten keinen Wasserstoff mehr und besitzen die Zusammensetzung $\text{ON}_2\text{C}(\text{COOMe})_2$. Die ihnen zu Grunde liegende zweibasische Säure enthält also die Elemente eines Moleküls Wasser weniger als eine etwaige Isonitraminmalonsäure. Es kann wohl kaum zweifelhaft sein, dass eine solche zunächst entsteht, dass jedoch aus ihr das Hydroxyl der Isonitramingruppe mit dem Wasserstoffatom der CH-Gruppe als Wasser austritt nach der Gleichung:



¹⁾ Auf die Frage, ob etwa die Nitramine und Isonitramine als Raum-isomere aufgefasst werden können, gehe ich hier zunächst nicht ein.

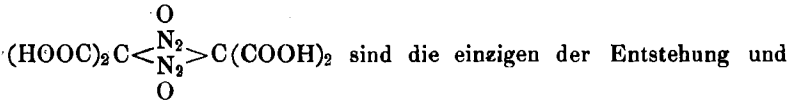
²⁾ Ann. d. Chem. 236, 217.

³⁾ Diese Berichte 27, 1435.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1553.

⁵⁾ Diese Berichte 28, 642.

Diese letztere, sowie etwa noch die verdoppelte Formel:



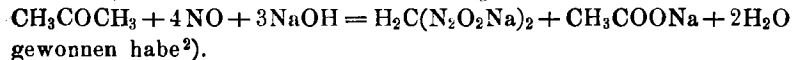
den Eigenschaften der Säure nach berechtigten. Als ausgeschlossen kann insbesondere gelten, dass die Entstehung der Verbindung aus einer Isonitraminmalonsäure auf eine Anhydridbildung zwischen der Isonitramin- und einer Carboxylgruppe zurückzuführen sei, dass also den entstehenden Salzen etwa die Formel $\text{MeOOC} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N}_2 \cdot \text{O} \end{array} \text{O}$ zukäme.

Dem widerspricht ihre Bildung unter dem Einflusse kochenden Alkalis; auch spricht die neutrale Reaction der Alkalisalze und die Unlöslichkeit vieler Salze der Säure in Essigsäure gegen das Vorhandensein eines an Kohlenstoff gebundenen Metallatoms.

Ich bezeichne die obige Säure, welche in ihrer Zusammensetzung einerseits den aromatischen Azoxy- andererseits den aliphatischen Diazoverbindungen nahe steht, als Oxazomalonsäure.

Sie ist der einzige Repräsentant dieses Verbindungstypus, welchen ich bisher erhalten habe. Vielleicht werden sich weitere derartige Körper aus den sauren Salzen der Isonitraminsäuren durch Abspaltung von Wasser gewinnen lassen. Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf alkylirte Malonsäureäther erhält man Homologe der Isonitraminessigsäure, indem eine Carboxylgruppe abgespalten wird. Auch aus dem Malonsäureäther erhält man neben Oxazomalonsäure immer auch etwas Isonitraminessigsäure. Wiederum in anderer Weise verläuft die Einwirkung des Stickoxyds auf alkoholisch-alkalische Lösungen von Benzylcyanid und Phenylessigester, indem diese Verbindungen vier Moleküle Stickoxyd aufnehmen. Die aus dem Benzylcyanid entstehende Verbindung entspricht der Formel: $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2\text{CN}$.

Eine analoge Verbindung entsteht aus dem Phenylessigester, konnte indessen nicht in ganz reinem Zustande gewonnen werden. Diese letzten Körper gehören also zur Classe der Diisonitramine, als deren einfachsten Vertreter ich schon früher das Methylendiisonitramin¹⁾ aus Aceton nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 27, 1510.

²⁾ Die Angabe von Mac Donald und Masson (Journ. chem. Soc. 1894, [1], 944—949), dass dieser Körper auch durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat entsteht, kann ich auch jetzt nicht bestätigen. Die von ihnen erhaltenen Resultate dürften durch einen Gehalt des verwendeten Alkohols an Aceton bedingt sein.

Isonitraminacetessigester, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Zur Darstellung des Isonitraminacetessigesters giebt man zweckmässig nicht, wie ich früher angegeben habe, gleich zwei Moleküle Natriumäthylat zu der alkoholischen Lösung des Esters; man sättigt vielmehr erst die mit einem Molekül Aethylat versetzte Lösung nahezu mit Stickoxyd, ehe man das zweite Molekül hinzufügt.

Das Stickoxyd wird in üblicher Weise aus Kupfer und verdünnter Salpetersäure zweckmässig aus einem Kipp'schen Apparat entwickelt, was eine sehr bequeme Regulirung des Gasstromes ermöglicht.

Das Absorptionsgefäss wird zuerst mit Stickoxyd gefüllt und dann die der Einwirkung des Gases auszusetzende Flüssigkeit eingefüllt. Das Gefäss wird sodann mittelst Gummischlauchs und Quetschhahns verschlossen, so dass die in ihm befindliche Flüssigkeit unter einem geringen Drucke steht und nur soviel Gas aus dem mit ihm verbundenen Kipp'schen Apparat einströmen kann, als von der Flüssigkeit absorbiert wird. An einer dazwischen geschalteten Waschflasche kann man die Stärke dieses Stromes gut beobachten.

Ist die Flüssigkeit im Reactionsgefäss in Ruhe, so ist dieser Strom verhältnissmässig nicht sehr stark. Schüttelt man dasselbe jedoch andauernd um und bringt dadurch die in ihm befindliche Flüssigkeit in innigere Berührung mit dem Stickoxydgas, so wird die Geschwindigkeit der Absorption ungemein gesteigert, was man sogleich an der Verstärkung des die Waschflasche passirenden Gasstromes bemerkt.

Die Absorption geht dann unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich, und die Reaction ist in verhältnissmässig kurzer Zeit beendet, was man daran erkennt, dass auch bei andauerndem Schütteln keine Gasblasen mehr die Waschflasche passiren.

20 g Acetessigester brauchen bei beständigem Schütteln ungefähr 40 Minuten zur Sättigung mit Stickoxyd. Bei Anwendung grösseren Druckes dürfte die Zeitdauer der Reaction noch erheblich abgekürzt werden.

Das auf diese Weise aus dem Acetessigester als Niederschlag entstehende Product besitzt, wie ich bereits früher mitgetheilt habe, die Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{COONa}(\text{N}_2\text{O}_2\text{Na})\text{COOC}_2\text{H}_5$ und kann in der damals angegebenen Weise durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt werden. Diese Verarbeitung muss indessen schnell vor sich gehen, da sich der Körper in Lösung oder Berührung mit wasserhaltigen Flüssigkeiten zersetzt, worauf die bald eintretende Gasentwicklung hinweist.

Ausserordentlich empfindlich ist er gegen Säuren, selbst gegen Kohlensäure.

Leitet man in seine wässrige Lösung einen Strom dieses Gases, so wird er unter Aufbrausen bald völlig zersetzt. Es werden dabei 70—80 pCt. des in ihm enthaltenen Stickstoffs als Gas entwickelt. Die gleiche Zersetzung wird durch Mineralsäuren bewirkt.

1 g der Verbindung mit Kohlensäure zersetzt ergab 78 ccm Stickstoff = 80.8 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

In zwei anderen Versuchen wurden aus je einem Gramm 77 ccm und 69 ccm Stickstoff entwickelt, d. h. 79.7 resp. 71.8 pCt. des gesammten Stickstoffs. Der entstandenen Lösung wird durch Aether ein gelbliches Oel entzogen, welches bei der Analyse sich als Isonitrosoacetessigester zu erkennen gab.

Analyse: Ber. für $C_6H_9NO_4$.

Procente: C 45.28, H 5.66, N 9.12.

Gef. » » 45.23, » 5.78, » 9.29.

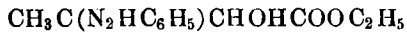
Ausserdem ist in der wässrigen Lösung das Vorhandensein von Essigsäure und Oxalsäure nachzuweisen.

Die Zersetzung des Isonitramins ist hiernach ein complexer Vorgang, indem ein Theil desselben seinen gesammten Stickstoff verliert und weiterhin unter Bildung von Essigsäure und Oxalsäure zerfällt, während aus einem anderen Theile nur die Hälfte des Stickstoffs abgespalten wird.

Ein stickstofffreies Product, welches noch die Kohlenstoffkette des Acetessigesters intact enthält, aus dem Isonitraminderivat darzustellen, ist mir nicht gelungen.

Eine Phenylhydrazinverbindung eines solchen Körpers entsteht indessen, wenn man eine verdünnte Lösung des Isonitramins mit einer Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin vermischt. Unter Gasentwicklung scheidet sich dann ein Niederschlag aus, der durch Auflösen in Alkohol und vorsichtiges Zutropfeln von Wasser in gelben rhombischen Tafeln vom Schmp. 102° rein erhalten wird.

Die Analyse derselben lieferte auf die Formel



stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_3$.

Procente: C 61.01, H 6.77, N 11.86,

Gef. » » 61.28, » 6.38, » 11.97, 12.17.

Der Körper dürfte als das Hydrazon eines Acetylglycolsäureäthers anzusprechen sein. Behandelt man den Isonitraminacetessigester mit essigsauerm Phenylhydrazin in der Hitze, so entsteht das von Knorr zuerst dargestellte Benzolazophenylmethylpyrazolon vom Schmp. 154° , dessen Entstehung hier auf eine Osazonbildung und nachherige Abspaltung von Alkohol zurückzuführen ist. Derselbe Körper entsteht auch aus dem zuerst erwähnten Hydrazon beim Erwärmen mit essigsauerm Phenylhydrazin.

Isonitraminessigsäure, $\text{HO}_2\text{N}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Zur Ueberführung des Isonitraminacetessigesters in die Isonitraminessigsäure ist die Reindarstellung der Natriumverbindung des ersteren unnöthig. Man verarbeitet vielmehr am bequemsten direct die aus dem Natriumacetessigester durch Sättigen mit Stickoxyd erhaltene Flüssigkeit.

Man fügt zu derselben etwas mehr als die zur Verseifung erforderliche Menge Natronlauge und ausserdem eine zur Lösung des Niederschlages genügende Menge Wasser und erhitzt auf dem Wasserbade, bis aller Alkohol verjagt ist.

Man lässt sodann abkühlen, säuert mit Essigsäure gerade an, erwärmt wieder auf dem Wasserbade und fügt schliesslich Bleiacetatlösung hinzu. Das Bleisalz der Isonitraminessigsäure fällt dann als schwerer, krystallinischer, leicht zu filtrirender, in Wasser so gut wie unlöslicher Niederschlag aus.

Aus 20 g Acetessigester gewinnt man ungefähr 44 g dieses Bleisalzes, entsprechend 90 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute. Der Körper ist hiernach selbst in grösseren Mengen ohne Aufwand von viel Zeit und Mühe leicht zu erhalten.

Nimmt man die Fällung des Bleisalzes in der Kälte vor, so ist es amorph und wird erst beim Erhitzen der Flüssigkeit krystallinisch. In sehr verdünnten Lösungen der Säure entsteht auf Zusatz von Bleiacetat zunächst kein Niederschlag. Erst ganz allmählich scheiden sich besonders beim Erwärmen Krystalle des Bleisalzes, sternförmig gruppirte Nadeln, aus der Flüssigkeit ab.

Das bei der ersten Fällung gewonnene Bleisalz ist so gut wie rein, meist indessen etwas gelblich gefärbt. Zur völligen Reinigung löst man es vorsichtig in der gerade hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure und fällt es durch Zusatz von Natriumacetat wieder aus.

Wie das Bleisalz lässt sich auch das Kalksalz der Säure direct aus dem Isonitraminacetessigester darstellen, doch ist seine Gewinnung weniger vortheilhaft, da es löslicher ist wie das Bleisalz.

In sehr gut ausgebildeten Prismen erhält man das Kalksalz, wenn man es in sehr verdünnter Lösung bei Wasserbadtemperatur ausfällt. Es scheidet sich dann nur ganz allmählich ab.

Das im Exsiccator getrocknete Salz besitzt die Zusammensetzung $\text{O}_2\text{N}_2\text{CH}_2\text{COO}$ und enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

Ca

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 12.37, H 3.09, N 14.43, Ca 20.62.

Gef. » » 12.56. » 3.11, » 14.68, » 20.98, 21.10.

Das Krystallwasser entweicht noch nicht bei 180° .

Das Salz ist schwer löslich in Wasser und Essigsäure, wird dagegen leicht von Mineralsäuren gelöst. Beim Erhitzen explodirt es.

Das Ammoniumsalz, erhalten durch Abdampfen der freien Säure mit Ammoniakflüssigkeit, krystallisirt in farblosen Blättchen. Es enthält nur ein Molekül Ammoniak.

Analyse: Ber. für $C_2H_7N_3O_4$.

Procente: C 17.51, H 5.12, N 30.61.

Gef. » » 17.54, » 5.56, » 30.62.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei $166-168^{\circ}$. Es zersetzt sich dabei, ohne zu explodiren.

Das Natriumsalz der Säure entsteht leicht aus dem Natriumsalze des Isonitraminacetessigesters, wenn man dieses mit Alkohol übergiesst und die zur Verseifung nöthige Menge Natronhydrat, in wenig Wasser gelöst, hinzufügt.

Beim Erwärmen löst sich das Acetessigesterderivat auf und an seiner Stelle scheidet sich das Natriumsalz der Isonitraminessäure als schwerer körniger Niederschlag aus. Dieses ist indessen, so dargestellt, immer durch etwas Natriumcarbonat verunreinigt und von demselben schwer durch Krystallisation zu trennen. Zu seiner Reindarstellung geht man deshalb zweckmässiger von der freien Säure aus.

Das Barytsalz der Säure entsteht beim Verseifen des Isonitraminacetessigesters durch Barythydrat. Es fällt als voluminöser Niederschlag, der allmählich körnig-krystallinische Beschaffenheit annimmt.

Das Silbersalz krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadelchen, die gegen kochendes Wasser beständig sind. Beim Erhitzen explodirt es unter glänzender Lichterscheinung.

Eine Lösung der freien Säure erhält man durch Zersetzen des in Wasser suspendirten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Sie ist in einer solchen Lösung lange Zeit beständig, unterscheidet sich also dadurch von ihrer so leicht zersetzlichen Stammsubstanz, dem Isonitraminacetessigester.

Dampft man die Lösung der Säure unter gewöhnlichem Druck ein, so wird sie fast völlig zersetzt. Der Rückstand giebt nur noch schwach die für sie charakteristischen Fällungen. Beim Abdampfen im Vacuum verbleibt ein hygroskopischer Syrup, der zum grössten Theile aus unveränderter Säure besteht, indem man leicht aus ihm die Salze der letzteren darstellen kann. Schon gegen Schluss der Vacuumdestillation bemerkt man indessen das Auftreten von salpetrigen Dämpfen und auch aus der syrupösen Säure entwickeln sich im Vacuum über Schwefelsäure fortwährend Gasblasen.

Dampft man eine Lösung der Säure mit Salzsäure oder Schwefelsäure ein, so ist in der Lösung nach einiger Zeit die Gegenwart eines die Fehling'sche Lösung reducirenden Körpers nachweisbar, dessen Natur noch aufzuklären ist.

Die Reduction der Säure verläuft verschieden, je nach der Anwendung saurer oder alkalischer Reductionsmittel. Hydrazin in

grösserer Menge entsteht nur bei der Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge, während ich früher aus dem Methylendiisonitramin diese Verbindung vornehmlich unter der Einwirkung von Natriumamalgam erhalten habe.

Bei der Reduction in saurer Lösung wurde nie Hydrazin erhalten.

Reducirt man mit Zinn und nicht zu concentrirter Salzsäure unter Umschütteln und zeitweisem Erwärmen, so entsteht neben Ammoniak Amidoessigsäure, deren Auftreten durch Ueberführung in Hippursäure nachgewiesen wurde.

Isonitraminpropionsäure, $\text{HO}_2\text{N}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCOOH}$.

Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf den Methylacetessigester ist nur die Hinzufügung eines Moleküls Natriumäthylat zu der alkoholischen Lösung des Esters erforderlich, da der entstehende Körper nur ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom besitzt.

Die Einwirkung des Stickoxyds geht ebenso prompt von Statten wie beim Acetessigester und ist wegen der zur Sättigung erforderlichen geringeren Menge des Gases noch rascher beendet.

Das sich als Niederschlag ausscheidende Product, jedenfalls das Natriumsalz des Isonitraminmethylacetessigesters, stellt getrocknet ein weisses, leichtes Pulver dar, welches an der Luft mit grösster Begierde Wasser anzieht und zerfliesst.

Es spaltet unter dem Einflusse von Alkalien sogleich Essigsäure und Alkohol ab und geht in Isonitraminpropionsäure über. Das Bleisalz der letzteren entsteht bereits, wenn man jenen Körper in Wasser löst und diese Lösung nach einiger Zeit mit Bleiacetat fällt.

Dieses Salz gleicht in jeder Hinsicht dem entsprechenden der Essigsäureverbindung. Es ist in Wasser und Essigsäure unlöslich und scheidet sich besonders aus heisser verdünnter Lösung in schön krystallisirtem Zustande ab.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Pb}$.

Procente: C 10.61, H 1.18, N 8.26, Pb 61.06.

Gef. » » 10.41, » 1.31, » 8.14, » 61.45.

Isonitraminbuttersäure, $\text{HO}_2\text{N}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HCOOH}$.

Das aus dem Natrium-Aethylacetessigester durch Einwirkung von Stickoxyd entstehende Product konnte ebenso wenig wie die Methylverbindung in analysenreinem Zustande gewonnen werden.

Lässt man Stickoxyd auf eine mit Kaliumäthylat versetzte Lösung des Esters einwirken, so wird das Gas noch energischer absorbirt als bei Anwendung von Natriumäthylat. Es entsteht jedoch kein Niederschlag; das entstehende Product bleibt vielmehr im Alkohol gelöst und verbleibt nach dem Verdunsten desselben als gummiartige, ankrystallisirbare Masse.

Das Bleisalz der Isonitraminbuttersäure wird in derselben Weise erhalten wie die vorigen. Es stellt ein aus feinen Nadelchen bestehendes, in der Hitze verpuffendes Krystallpulver dar.

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_2O_4Pb$.

Procente: C 13.66, H 1.71, N 7.97, Pb 58.97.

Gef. » » 13.83, » 1.90, » 8.11, 8.28, » 59.26.

Setzt man zu einer Lösung des Natriumsalzes der Säure Baryumchlorid, so bildet sich auch nach stundenlangem Stehen kein Niederschlag. Erst bei längerem Erwärmen der zweckmässig mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit setzen sich am Boden des Gefässes Krystallkrusten des Barytsalzes ab. Das Salz ist in Wasser schwer löslich und enthält kein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_2O_4Ba$.

Procente: N 9.89, Ba 48.41.

Gef. » » 9.83, » 48.13.

Dass sich bei gewöhnlicher Temperatur das Salz nicht aus der Lösung ausscheidet, beruht vielleicht darauf, dass erst bei erhöhter Temperatur die Gelegenheit zur Bildung eines wasserfreien, schwer löslichen Salzes gegeben ist.

Dieselben Verhältnisse zeigen sich auch beim Kalksalz, wie überhaupt bei vielen Salzen der Isonitraminfettsäuren.

Das Ammoniumsalz der Isonitraminbuttersäure krystallisirt in farblosen, breiten, concentrisch angeordneten Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei $156-159^{\circ}$.

Eine Lösung der freien Säure ist aus dem Bleisalze leicht darstellbar, im festen Zustande liess sie sich indessen ebenso wenig wie die Propionsäure- und die gleich zu besprechende Valeriansäureverbindung erhalten.

Isonitraminvaleriansäure, $HO_2N_2C(C_3H_7)HCOOH$.

Das Bleisalz der Isonitraminvaleriansäure lässt sich aus dem Propylacetessigester nach den angegebenen Methoden leicht darstellen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 7.83 pCt. Stickstoff, während die Theorie einen solchen von 7.62 pCt. fordert. Die Analyse des Barytsalzes lieferte folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_5H_8N_2O_4Ba$.

Procente: C 20.20, H 2.69, N 9.43, Ba 46.43.

Gef. » » 19.89, » 2.85, » 9.53, » 46.19.

Isonitraminphenylpropionsäure, $C_6H_5CH_2CH(N_2O_2H)COOH$.

Die Isonitraminphenylpropionsäure ist die einzige Isonitraminverbindung, welche ich bis jetzt in krystallisirtem Zustande erhalten habe.

Man stellt vom Benzylacetessigester ausgehend zunächst das Bleisalz der Säure dar und zersetzt dieses, in nicht zu wenig Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff.

Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung krystallisirt je nach der Concentration derselben mehr oder weniger rasch die Säure aus.

Aus verdünnten Lösungen erhält man besonders schön ausgebildete, ziemlich grosse Krystalle, die meist gelblich gefärbt sind.

Die Krystalle enthalten zwei Moleküle Wasser, die bereits im Vacuum über Schwefelsäure entweichen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2O_4 + 2H_2O$.

Procente: C 43.93, H 5.60, N 11.32.

Gef. » » 44.01, » 5.73, » 11.29.

Analyse: Ber. für 2 Mol. H_2O Procente: 14.63.

Gef. » » » » 14.84.

Die wasserfreie Säure ergab bei der Analyse:

Ber. für $C_9H_{10}N_2O_4$.

Procente: N 13.33.

Gef. » » 13.32.

Die krystallisirte Säure ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. In Benzol löst sie sich bei gelindem Erwärmen auf und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Kocht man sie jedoch eine Zeit lang in Benzollösung und kühlt dann ab, so tritt in höchst eigenthümlicher Weise erst nach dem Abkühlen plötzlich stürmische Gasentwicklung ein, indem die Säure sich unter Grünfärbung der Benzollösung völlig zersetzt. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 72° . Sie giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Das in glänzenden Blättchen krystallisirende Ammoniaksalz schmilzt bei 179° .

Dasselbe enthält nur ein Molekül Ammoniak und krystallisirt wasserfrei.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}N_3O_4$.

Procente: C 47.59, H 5.71, N 18.50.

Gef. » » 47.86, » 5.88, » 18.76.

Oxazomalonsäure, $ON_2C(COOH)_2$.

Malonsäureäther absorbirt bei Gegenwart von Natriumäthylat das Stickoxydgas mit merklich grösserer Energie wie der Acetessigesther und seine Homologen.

Das sich ausscheidende Reactionsproduct ist ziemlich wenig beständig, weshalb es nicht gelang, es in ganz reinem Zustande zu erhalten.

Zu seiner Ueberführung in Salze der Oxazomalonsäure verfährt man folgendermassen.

Man giebt zu der mit Stickoxyd gesättigten Flüssigkeit, welche noch den ganzen Niederschlag suspendirt enthält, die zur Verseifung nöthige Menge Natronhydrat in möglichst wenig Wasser gelöst und erwärmt auf dem Wasserbade. Der ursprünglich feine Niederschlag verwandelt sich dann in kurzer Zeit in einen schweren, gut zu

filtrirenden. Dieser wird nach dem Absaugen in Wasser gelöst und diese Lösung auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Beim Erkalten geseht die Flüssigkeit zu einem Brei feiner, stark glänzender Nadelchen, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein sind.

Analyse: Ber. für $N_2OC(COONa)_2 + 2H_2O$.

Procente: C 15.92, H 1.79, N 12.39, Na 20.35.

Gef. » » 16.28, » 1.77, » 12.54, » 20.22, 20.09.

Das Krystallwasser entweicht bei 130—140°.

Analyse: Ber. für 2 Mol. H_2O Procente: 15.92.

Gef. » » » » 15.66, 15.45, 15.79.

Die Analyse der entwässerten Verbindung ergab:

Ber. für $ON_2C(COONa)_2$.

Procente: C 18.94, H 0.00, N 14.73, Na 24.21.

Gef. » » 18.99, » 0.35, » 14.83, » 23.88.

Das Salz ist in Wasser nicht allzu leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt völlig neutral. Aus dieser Lösung wird durch Baryumchlorid das Barytsalz der Oxazolonsäure in glänzenden Blättchen ausgefällt, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Analyse: Ber. für $ON_2C(COO)_2Ba + 2H_2O$.

Procente: C 11.35, H 1.26, N 8.83, Ba 43.21.

Gef. » » 11.28, » 1.39, » 8.97, » 43.04.

Das Krystallwasser entweicht bei ungefähr 170°.

Analyse: Ber. für 2 Mol. H_2O Procente: H_2O 11.35.

Gef. » » » » 11.40, 11.78.

Die Analyse des wasserfreien Salzes lieferte folgende Zahlen:

Ber. für $ON_2C(COO)_2Ba$.

Procente: N 9.96, Ba 48.75, C 12.81, H 0.00.

Gef. » » 9.97, » 48.79, » 12.87, » 0.29.

Das Kalksalz krystallisirt in Prismen, die in Wasser nur schwer löslich sind. Das Bleisalz fällt als amorpher, käsiger, nach einiger Zeit krystallinisch werdender Niederschlag aus. Das Silbersalz ist ziemlich beständig und wird durch Kochen mit Wasser kaum verändert. Die in Wasser unlöslichen Salze der Säure werden auch von Essigsäure nicht gelöst.

Sämmtliche Salze der Oxazolonsäure sind explosiv. Besonders im wasserfreien Zustande detoniren selbst ganz geringe Quantitäten derselben beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit.

Die freie Säure wurde nicht krystallisirt erhalten. Sie zersetzt sich beim Eindampfen mit Mineralsäuren unter Gasentwicklung.

Die Oxazolonsäure ist nicht der einzige Körper, welcher beim Verarbeiten des aus Stickoxyd und Natriumalonsäureäther erhaltenen

Reactionsproductes entsteht. Es sind vielmehr stets in den nach der Gewinnung des oxazomalonsauren Natriums verbleibenden Mutterlaugen beträchtliche Mengen kohlen-sauren und isonitraminessigs-
sauren Natrons nachzuweisen, die beide jedenfalls durch Zersetzung von ur-sprünglich vorhandenem isonitraminmalonsaurem Natrium gebildet worden sind.

Sättigt man eine Lösung von Natriumäthylmalonsäureäther mit Stickoxyd und verseift dann mit Alkalien, so erhält man überhaupt keinen substituirtten Aethylmalonsäureäther, sondern lediglich Iso-nitraminbuttersäure neben kohlen-saurem Alkali.

Diisonitraminbenzylcyanid, $C_6H_5C(N_2O_2H)_2CN$.

Das Natriumsalz des Diisonitraminbenzylcyanids entsteht beim Sättigen einer successive mit zwei Molekülen Natriumäthylat versetzten alkoholischen Lösung von Benzylcyanid mit Stickoxyd. Es kann durch Auflösen in wenig Wasser und Ausfällen mit Alkohol und etwas Aether gereinigt werden und wird dann als ein schneeweisses, zartes Krystallpulver erhalten. Seine alkalisch reagirende Lösung wird durch Calcium-, Baryum-, Blei- und Silbersalze gefällt.

Zur Analyse wurde das wasserfrei krystallisirende, in Wasser fast ganz unlösliche Barytsalz verwendet.

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_5O_4Ba$.

Procente: C 25.80, H 1.34, N 18.81, Ba 36.82.

Gef. » » 25.39, » 1.67, » 18.71, » 36.54.

Das Diisonitraminbenzylcyanid ist viel unbeständiger als die vor-stehend beschriebenen Isonitraminfettsäuren. Seine Salze werden sämtlich schon von Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur völlig zersetzt.

Es entsteht hierbei, wie auch bei der Zersetzung durch Mineral-säuren, unter Entwicklung rother Dämpfe ganz glatt Isonitroso-benzylcyanid, welches sich unlöslich abscheidet.

Es wurde durch seinen Schmelzpunkt, welcher zu 129^0 gefunden wurde, sowie durch die Analyse identificirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O$.

Procente: N 19.18.

Gef. » » 19.51.