

baren hydrolytischen Prozesse — dass die Verseifung eines Aethers durch verdünnte Säuren so vollständig schon in der Kälte stattfindet, ist unseres Wissens bis jetzt noch nirgends nachgewiesen — fortzusetzen.

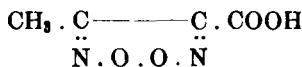
Stuttgart, August 1895.

Techn. Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

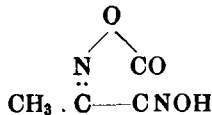
427. Milorad Jovitschitsch: Ueber die Constitution eines Oxydationproductes des Oximidomethylisoxazolons.

(Eingegangen am 15. August.)

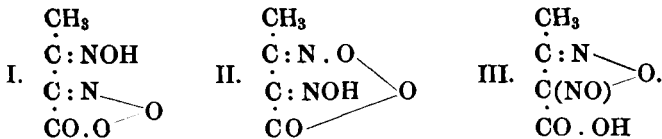
Bei der Behandlung von Oximidomethylisoxazolons, $C_4H_4N_2O_3$, mit concentrirter Salpetersäure in der Kälte entsteht, wie ich gezeigt habe¹⁾, ein Körper von der Formel $C_4H_4N_2O_4$, der mit dem von Angeli²⁾ aus Diisonitrosoisofrolyperoxyd durch Kaliumpermanganat, und von mir aus diisonitrosobuttersaurem Silber mittels Salpetersäure erhaltenen Producte isomer ist. Angeli schrieb letzterem auf Grund seiner Untersuchungen die Formel



zu, deren Richtigkeit ich durch die Oxydation von diisonitrosobuttersaurem Silber bestätigen konnte. Diese Formel kann daher für die neue isomere Verbindung nicht in Frage kommen. Von anderen Constitutionsformeln, die man sich durch Eintritt von einem Atom Sauerstoff in das Molekül des Oximidomethylisoxazolons:



denken könnte, wären folgende zu berücksichtigen:



Die erste erscheint von vornherein sehr unwahrscheinlich, da man dabei einige Wanderungen und Umlagerungen einzelner Atome und Gruppen annehmen müsste, und ausserdem die den Oximen zukommende Eigenschaft mit Acetylchlorid Verbindungen einzugehen

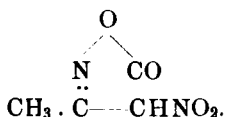
¹⁾ Dissertation Leipzig 1894.

²⁾ Diese Berichte 26, 593.

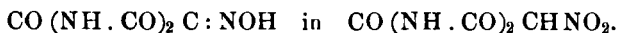
nicht constatirt werden konnte. Aus diesem letzteren Grunde ist auch die zweite weniger wahrscheinlich, wobei noch eine Einschiebung des Sauerstoffatoms in den schon vorhandenen Ring des Oximido-methylisoxazolons anzunehmen wäre. In diesem Falle dürfte man erwarten, dass dieses Oxydationsproduct, analog seiner Muttersubstanz, eine Verbindung mit Benzoylchlorid eingehen sollte, was aber nicht der Fall ist. Bei diesen beiden Formeln wäre auch die durch sehr concentrirte Alkalien in der Kälte stattfindende Abspaltung von Ammoniak nicht zu verstehen. Auch die sehr grosse Beständigkeit des Silbersalzes sowohl beim Trocknen bis 100° wie auch beim längeren Kochen mit Wasser ist nicht den Silbersalzen der Oxime eigen. Endlich lässt sich der aus dieser Verbindung dargestellte Ester verseifen, während, wie bekannt, den alkylirten Oximen die Fähigkeit, beim Behandeln mit Alkalien oder Säuren in ursprüngliche Verbindungen überzugehen, fehlt.

Die dritte Formel ist hinfällig, da die Verbindung keine Nitroso-reaction zeigt und keinen Carbonsäureester giebt. Ein Multiplum der empirischen Zusammensetzung ist durch die Molekulargewichtsbestimmung ausgeschlossen.

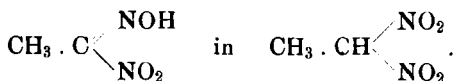
Wenn man aber annimmt, dass im Oximidomethylisoxazolone die Gruppe (NOH) zuerst in H.NO übergehen und diese weiter zu HNO₂ oxydirt werde, dass also der übrige Bau des Moleküls intact bleibt, so ergibt sich als wahrscheinlichste Constitutionsformel die folgende:



Es sind schon analoge Oxydationsvorgänge an der Oximgruppe beobachtet worden. So z. B. wird, wie Conrad und Guthzeit nachgewiesen haben¹⁾, die Violursäure (Nitrosobarbitursäure) bei der Oxydation mit Salpetersäure in Dilitursäure (Nitrobarbitursäure) übergeführt



Ebenso haben Behrend und Tryller²⁾ die Aethylnitrolsäure durch Behandlung mit Salpetersäure in Dinitroäthan übergeführt.



Die leichte Ersetzbarkeit des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms in vorliegender Verbindung wäre durch die stark negativen Gruppen CO, NO₂ und (CN) zu erklären und die Beständigkeit des

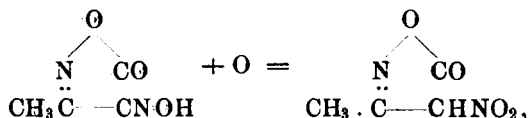
¹⁾ Diese Berichte 15, 2849.

²⁾ Ann. d. Chem. 283, 243.

Silbersalzes mit derjenigen des Silbersalzes des Malonylharnstoffs zu vergleichen.

Auch ist die Ersetzbarkeit des Wasserstoffatoms gegen die Alkyle nicht ohne Analogon. Conrad und Guthzeit haben dargethan¹⁾, dass in der Verbindung, welche aus Malonylharnstoffsilber und Methyljodid entsteht, die Methylgruppen an Kohlenstoff gebunden sind. Denselben Fall haben wir bei den alkylirten Acetessig- und Malonsäureestern.

Der Oxydationsvorgang wäre also der folgende:

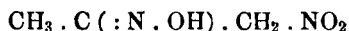


was der glatten und ruhigen Reaction sehr gut entspricht.

Hiermit in Einklang steht das Verhalten gegen Alkali. Mit verdünnten Alkalien in der Hitze bilden sich: Essigsäure, Blausäure (folglich auch Ameisensäure), Ammoniak, Kohlensäure und Salpetrigsäure. Alle diese Spaltungsproducte, besonders aber die Entstehung von Salpetrigsäure, sind aus der aufgestellten Formel leicht zu erklären.

Verdünnte Alkalien in der Kälte spalten den Körper in Salze der offenen Säure auf, welche beim Ansäuern gerade so wie die Diisonitrosobuttersauren Salze und andere β -Oximsäuren²⁾ nicht in die freie Säure, sondern stets in ihre inneren Anhydride übergehen.

Mit concentrirten Alkalien entsteht in der Kälte unter Abspaltung von Kohlensäure ein Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$. Auf Grund der oben aufgestellten Formel ist dem neuen Spaltungsproducte wahrscheinlich folgende Constitution



zuzuschreiben, welche durch die Aufspaltung der besprochenen Verbindung in offene Säure: $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{CH}(\text{NO}_2)\text{COOH}$ und Abspaltung von Kohlensäure ihre vollständige Begründung findet, umsomehr, als die Reaction quantitativ verläuft. Demnach wäre der Körper Nitroacetoxim.

Brom in wässriger Lösung spaltet ebenfalls wie Alkalien sehr leicht Kohlensäure ab, indem es gleichzeitig auf das intermediär entstandene Product $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ substituierend einwirkt und die Verbindung $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3$ am allerwahrscheinlichsten von der Constitution

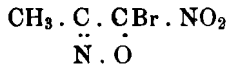


liefert. Für diese Ansicht spricht die bekannte Leichtigkeit, mit

¹⁾ Diese Berichte 14, 1643.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem., 6. Heft 1893.

welcher Wasserstoffatome, die gleichzeitig mit der Nitrogruppe an Kohlenstoff gebunden sind, gegen Brom ausgetauscht werden können. Die Dibromverbindung, die auch direct aus dem Körper $C_3H_6N_2O_3$ mit Brom entsteht, giebt dann Bromwasserstoffsäure ab und geht in die Monobromverbindung über, welche — wenn die erste Formel richtig ist — die Constitution



besitzen muss. Diese auf Grund der aufgestellten Formel des Oxydationsproductes des Oximidomethylisoxazolons abgeleiteten Constitutionsformeln der Bromverbindungen scheinen die wahrscheinlichsten zu sein, bedürfen jedoch noch weiterer Bestätigung.

Der stark saure Charakter des hier zu besprechenden Körpers findet seine Erklärung in der Anwesenheit der Nitrogruppe. Er treibt die Kohlensäure mit Leichtigkeit aus Carbonaten aus; die concentrirte Lösung erwärmt sich gelinde beim Neutralisiren mit Alkali. Phenylhydrazin fällt in alkoholischer Lösung die Verbindung sofort als schön krystallisirtes Salz $C_4H_4N_2O_4 \cdot NH_2NHC_6H_5$ aus. Ebenso entsteht mit Anilin in wässriger Lösung ein in schönen Nadeln krystallisirendes Salz $C_4H_4N_2O_4 \cdot NH_2C_6H_5$.

Schliesslich sei noch der süsse Geschmack dieses Körpers selbst wie auch aller seiner Derivate erwähnt, der bei verschiedenen aromatischen Nitrokörpern, wie auch in der Fettreihe ($CH_3CH_2(NO_2)_2$ schmeckt beissend süss) sich oft kundgiebt. Bei der freien Verbindung ist der süsse Geschmack durch den stark sauren Charakter ein wenig verdeckt; die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze aber sind sehr süss.

Die Reduction der Nitrogruppe gelang nicht, da hierbei das Molekül entweder vollständig oder zum mindesten theilweise zerstört wurde.

Analog dem Oximidomethylisoxazon möchte ich diesen neuen Körper als Nitromethylisoxazon bezeichnen.

Experimenteller Theil.

Die Oxydation des Oximidomethylisoxazolons, aus Isonitrosoacetessigester und Hydroxylamin in saurer Lösung dargestellt¹⁾, wurde mittels Salpetersäure (spec. Gewicht 1.2) in der Kälte so ausgeführt, wie ich es in meiner Dissertation näher besprochen habe. Hier bemerke ich nur, dass die zur Oxydation nöthige Menge Salpetersäure in sehr geringem Ueberschuss angewandt werden muss, wodurch man eine fast quantitative Ausbeute erzielt. Das Nitromethylisoxazon krystallisirte ich diesmal aus heissem Alkohol und bestimmte zunächst

¹⁾ Dissertation.

das Molekulargewicht der bei 123° sich zersetzenden ganz reinen Substanz.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.

Alkohol	Substanz	Erhöhung des Siedepunktes	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
23.70 g	0.1923	0.069°	135	
23.70 »	0.2716	0.106°	129	144
23.70 »	0.2363	0.085°	131	

Aus der wässrigen Lösung des Nitromethylisoxazolons schlägt Silbernitrat ein weisses, unlösliches Silbersalz nieder, welches von kalter concentrirter Salpetersäure sehr wenig aufgenommen wird, und aus siedendem Wasser umkrystallisirt, seideglänzenden Nadeln bildet, die sich nicht im Geringsten schwärzen.

Aus concentrirter wässriger Lösung scheidet sich im Exsiccator ein Natriumsalz ab, welches ich in meiner Dissertation als Nitroso-methylisoxazolonnatrium mit zwei Molekülen Wasser auffasste. Da ich aber diesmal eine Wasserbestimmung gemacht und gefunden habe, dass das bei 100° in einem Porzellantiegel getrocknete Salz nur die Hälfte des für $C_4H_3NaN_2O_4 + 2H_2O$ berechneten Wassergehaltes abgibt, so erscheint es als Salz der offenen Säure mit einem Molekül Wasser $C_4H_3NaN_2O_5 + H_2O$. Das Wasser geht bei 100° leicht fort und es bleibt dann das Gewicht auch nach mehrstündigem Erwärmen constant.

Analyse: Ber. für $C_4H_3NaN_2O_5 + H_2O$.

Procente: H_2O 8.91.

Gef. » » 8.97.

Das Natriumsalz schmilzt ungefähr bei 75° und behält bis 100° noch immer seine gelbe Farbe bei. Wenn man die Temperatur bis 115° erhöht, so tritt ein zweites Molekül Wasser langsam aus, indem das Salz eine geringe Zersetzung erleidet; es ändert dabei seine Farbe und wird grau-weiss. Bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich ganz bedeutend und verpufft schliesslich heftig.

Analyse: Ber. für $C_4H_3NaN_2O_4 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 17.82.

Gef. » » 18.50.

Bei der Darstellung des Silbersalzes aus dem Natriumsalz und Silbernitrat (gewöhnlich wurde das Nitromethylisoxazon direct mit Silbernitrat gefällt), beobachtete ich sehr oft neben dem Nitromethylisoxazolonsilber Ausscheidung eines colloidalen Niederschlages, welcher bei Zusatz von mehr Wasser sich leicht auflöste und vielleicht der offenen Säure angehörte. Dies erinnert an die von mir gemachte Beobachtung, dass das Oximidimethylisoxazon mit Silbernitrat versetzt, neben dem wahren Oximidomethylisoxazolonsilber, immer noch in verschiedenen Mengen, je nach der stattgefundenen Aufspaltung, das diisonitrosobuttersaure Silber lieferte.

Das Natriumsalz ist sehr leicht in Wasser löslich, das Kaliumsalz dagegen viel schwerer. In concentrirter Lösung wird das Nitromethylisoxazon sofort durch Kaliumhydrat gefällt. Das Ammonsalz ist seiner Krystallform nach dem Kaliumsalze sehr ähnlich. Es enthält kein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_4H_3(NH_4)N_2O_4$.

Procente: C 29.81, H 4.32, N 26.08.

Gef. » » 29.72, » 5.02, » 25.91.

Alle diese Salze sind gelblich und schmecken süß. Durch Barium- und Calciumchlorid entstehen keine Niederschläge.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Nitromethylisoxazon unter Kohlensäureentwicklung.

Mit verdünnten Alkalien erhitzt spaltet es sich vollständig. Auf 1 Mol. Substanz nahm ich 5 Mol. Normalkalilauge und kochte am Rückflusskühler so lange, bis die Flüssigkeit ziemlich dunkel gefärbt erschien (etwa $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden). Darauf destillirte ich mit Wasserdampf ab, bis die übergelassenen Antheile nicht mehr alkalisch reagierten. Im Destillat wurde nach bekannter Weise Ammoniak nachgewiesen. Der Destillationsrückstand schäumte beim Ansäuern unter Entweichen von Kohlensäure und Salpetrigsäure auf, deren Vorhandensein mittels Barytwasser und der Jodkalium-Reaction, neben dem deutlichen Geruche der letzteren, sicher festgestellt werden konnte. Nachher wurde destillirt und auf flüchtige Säuren geprüft. Deutlicher Geruch von Blausäure wurde dabei constatirt und dieselbe als Berlinerblau nachgewiesen, die Essigsäure dagegen in ihrem Silbersalz erkannt:

Analyse: Ber. für $CH_3COO Ag$.

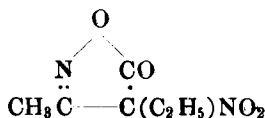
Procente: Ag 64.67.

Gef. » » 64.85.

Die Schwärzung des mit Silbernitrat verseiften, neutralisirten und eingedampften Destillates wies auf die Anwesenheit von Ameisensäure hin; jedoch konnte sie mittels der Quecksilberoxyd-Reaction nicht constatirt werden. Dies ist auf die vorhandene Salpetrigsäure zurückzuführen.

Diese Spaltungsproducte sprechen entschieden zu Gunsten der aufgestellten Formel.

Darstellung des Aethylnitromethylisoxazolons,



Das bei 100° scharf getrocknete Silbersalz des Nitromethylisoxazolons wird in abs. Alkohol suspendirt und mit der berechneten

Menge Aethyljodid etwa 20 Minuten lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach Abtreiben des überschüssigen Alkohols krystallisirt der ölige Rückstand in wunderschönen, langen, seideglänzenden Nadeln, die durch etwas unverändertes Nitromethylisoxazon verunreinigt sind. Durch verdünnte Sodalösung lassen sich die Krystalle, die einen Ester darstellen, vollständig von dem Nitromethylisoxazon trennen, welches als Natriumverbindung in Lösung übergeht. Der Ester, abfiltrirt, und aus abs. Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 68° .

Analyse: Ber. für $C_4H_3(C_2H_5)_2N_2O_4$.

Procente: C 41.84, H 4.66, N 16.28.

Gef. » » 41.67, » 5.20, » 17.08, 16.82.

In Wasser ist der Ester fast unlöslich, ebenso in verdünnten Alkalicarbonaten. Mit concentrirten Aetzkalkalien stehen gelassen, löst er sich auf, indem nach einiger Zeit die Verseifung stattfindet. Die alkalische Lösung giebt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure bei Zusatz von Silbernitrat ein Silbersalz, welches mit dem des Nitromethylisoxazolons identisch ist.

Analyse: Ber. für $C_4H_3AgN_2O_4$.

Procente: Ag 43.01.

Gef. » » 42.29.

Sehr kleine Menge des Esters, der zur Verfügung stand, und die bei der Verseifung womöglich weiter gehende Spaltung des entstandenen Nitromethylisoxazolons sind die Ursache für den ein wenig zu niedrig gefundenen Silbergehalt.

Der Ester schmeckt süß.

Nitromethylisoxazonphenylhydrazin,



Wenn man die concentrirte alkoholische Lösung des Nitromethylisoxazolons mit Phenylhydrazin direct versetzt, so entsteht unter Wärmeentwicklung ein Krystallbrei der oben genannten Verbindung. Dieselbe ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und wird durch Umkrystallisiren daraus in schönen gelben Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_2O_4 \cdot NH_2NH C_6H_5$.

Procente: C 47.62, H 4.77, N 22.21.

Gef. » » 47.81, » 5.25, » 22.15.

In kaltem Wasser löst sich das Salz langsam auf. Es schmeckt süß.

Nitromethylisoxazonanilin, $C_4H_4N_2O_4 \cdot NH_2 C_6H_5$.

Bei Zusatz der berechneten Menge Anilin zu der in wenig Wasser gelösten Nitroverbindung erstarrt das Ganze alsbald zu einem Brei von sehr schönen Nadeln, welche abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_2O_4 \cdot NH_2C_6H_5$.

Procente: N 17.22.

Gef. » » 17.69.

Das Salz schmeckt süßlich. Es löst sich in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser schwer und ist in Aether fast unlöslich.

Darstellung des Nitracetoxims, $CH_3C(NO_2)CH_2NO_2$.

Das Nitromethylisoxazonon geht durch überschüssige concentrirte Alkalien schon in der Kälte quantitativ unter Kohlensäureabspaltung in eine Verbindung von der obigen Zusammensetzung über.

Dieselbe wird als gelbes Oel gewonnen, wenn man die stark alkalische Flüssigkeit nach 24 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, ausäthert, den Aether verdunstet und den Rückstand schliesslich im Exsiccator über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte trocknet. Auf diese Weise ist die Verbindung analysenrein.

Analyse: Ber. für $C_3H_6N_2O_3$.

Procente: C 30.51, H 5.08, N 23.73.

Gef. » » 31.05, » 5.50, » 23.68.

Die Verbindung ist in Wasser und Alkalien leicht löslich. Mit Silbernitrat direct versetzt bildet sie ein Salz, das an der Luft ziemlich unbeständig ist. Mit Salzsäure spaltet sie sehr leicht Hydroxylamin ab, was die Anwesenheit der Gruppe (NOH) bestätigte. Somit scheint sicher zu sein, dass man es hier mit Nitroacetoxim zu thun hat.

Darstellung der Dibrom- und Monobromverbindung,

$C_3H_4Br_2N_2O_3$ und $C_3H_3BrN_2O_3$.

In ein Molekül des in Wasser gelösten Nitromethylisoxazolons trägt man allmählich 2 Moleküle Brom direct unter Umschütteln ein. Unter Kohlensäureentwicklung scheidet sich alsbald ein Oel aus, welches kurz nachher erstarrt. Aus 3 g Substanz wurden so 5 g der Dibromverbindung gewonnen, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Die nach Brom riechenden Nadeln schmolzen bei 86° . Aus der Mutterlauge schied sich nach einiger Zeit noch $\frac{1}{2}$ g aus; somit ist die Ausbeute an dem Körper quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_3H_4Br_2N_2O_3$.

Procente: C 13.04, H 1.45, Br 57.69, N 10.14.

Gef. » » 12.98, » 1.92, » 57.19, 57.42, » 10.50.

Auf eine alkoholische oder Chloroformlösung des Nitromethylisoxazolons reagirt das Brom nicht; dagegen direct unter Erwärmung auf die Verbindung $C_3H_6N_2O_3$ und bildet dasselbe Dibromproduct vom Schmp. 86° , wie ich mich auch durch eine Stickstoffbestimmung überzeugt habe.

Analyse: Ber. Procente: N 10.14.

Gef. » » 10.15.

