

**580. Milorad Jovitschitsch: Ueber die Producte der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoacetessigester.**

[Aus der Dissertation des Verf., Leipzig 1894; mitgetheilt von Hrn. Johannes Wislicenus.]

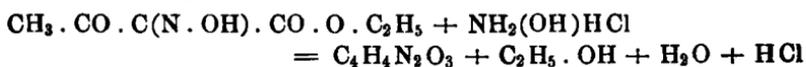
(Eingegangen am 26. October.)

Beim Erwärmen von Isonitrosoacetessigester <sup>1)</sup> mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Chlorwasserstoffhydroxylamin auf dem Wasserbade entweicht unter Aufschäumen Salzsäure und der Isonitrosoacetessigester verschwindet, namentlich bei stetem Umrühren, in kurzer Zeit, wofür sich reichliche Mengen farbloser Krystalle ausscheiden, die beim Erkalten das Ganze zu einem Brei erstarren lassen. Derselbe wird auf dem Filter abgesogen, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, nach dem Trocknen in Aether aufgenommen und Petroläther zunächst nur bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt. Die durch Absetzen und Filtration geklärte Lösung lässt dann beim Vermischen mit mehr Petroläther farblose schimmernde Blättchen fallen, die sich bei 100° nicht verändern, bei 120° sich etwas röthen, bei 141—142° aber unter Aufschäumen und vollständiger Zersetzung schmelzen.

Die Analysen führten zur Formel  $C_4H_4N_2O_3$ :

Analyse: Ber. Procente: C 37.50, H 3.12, N 21.87.  
Gef. » » 37.70, 37.78, » 3.53, 3.40, • 22.13.

Die Bildung dieses Körpers hat also nach der Gleichung



stattgefunden.

Der stark sauer reagirende Körper löst sich leicht in Aether und Alkohol, weniger in Wasser, von welchem 100 Theile bei 18° 3.68 Theile aufnehmen; in Petroläther ist er ganz unlöslich. Von Alkalilauge wird er mit intensiv rother Farbe gelöst, welche aber bei Zusatz eines grösseren Ueberschusses des Alkalis allmählich unter Zersetzung verschwindet. Die von Normalkalilauge bis zur Sättigung aufgenommene Menge betrug stets nach Abzug der auf die rein wässrige Lösung berechneten Quantität ein Mol.  $C_4H_4N_2O_3$  auf ein Mol. KOH.

Beim Kochen mit einem 3 Mol. Alkali entsprechenden Ueberschuss von Kalilauge trat vollständige Zersetzung ein, ohne dass sich Ammoniak in bemerkbaren Mengen entwickelt hätte. Die Lösung gab beim Ansäuern und Destilliren viel Blausäure. Mit Potasche wieder neutralisirt und zur Trockne eingedampft, wurde eine Masse erhalten,

<sup>1)</sup> Wleügel, diese Berichte 15, 1050. Ceresole ebenda 1326.

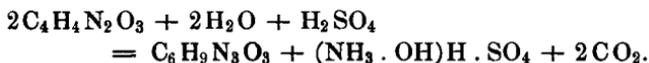
welcher absoluter Alkohol einen festen Körper entzog, dessen wässrige Lösung mit Silbernitrat einen gelblichen explosiven Niederschlag lieferte. Derselbe ähnelte durchaus demjenigen der Silberverbindung des in vorstehender Mittheilung kurz beschriebenen Körpers  $C_6H_9N_3O_3$ .

Beim Kochen mit verdünnter, etwa 15 procentiger Schwefelsäure entwickelt sich gleichfalls etwas Blausäure und viel Kohlensäure, die beide in Barytwasser aufgefangen und in dem Niederschlage und der von diesem abfiltrirten Lösung gesondert nachgewiesen wurden. Bei der nachher vorgenommenen Destillation ging eine sehr geringe Menge einer Säure mit den Wasserdämpfen über, welche Ameisensäure zu sein schien, da sie stark reducirend wirkte. Die rückständige saure Lösung wird beim Uebersättigen mit Alkali nicht mehr roth, ein Beweis, dass die ursprüngliche Substanz vollkommen verändert ist.

Die stark saure rückständige Lösung enthält Hydroxylaminsalz und liefert nach genauem Ausfällen der Schwefelsäure mit Chlorbaryum beim Verdampfen einen zähen Rückstand, der beim Behandeln mit Wasser reichliche Mengen eines weissen Pulvers hinterlässt. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, welche beim Erhitzen heftig verpuffen und abermals die aus Isonitrosoaceton und salzsaurem Hydroxylamin entstehende Verbindung  $C_6H_9N_3O_3$  sind.

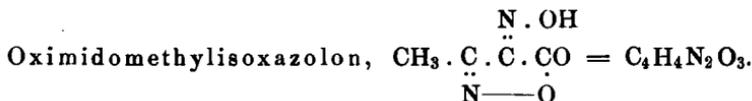
Analyse: Ber. Procente: N 24.56.  
Gef. » » 24.38.

Demnach verläuft die Spaltung durch Schwefelsäure augenscheinlich im Wesentlichen nach der Gleichung



Ebenso leicht wie durch Schwefelsäure wird sie auch vollendet beim Erwärmen mit Salzsäure. Dampft man die durch Uebersättigen mit Alkali nicht mehr roth werdende Lösung zur Trockne ein, so entzieht Wasser dem Rückstande salzsaures Hydroxylamin, welches Fehling'sche Lösung sofort reducirt, während abermals  $C_6H_9N_3O_3$  zurückbleibt.

Das Product der Umsetzung von Isonitrosoacetessigester mit salzsaurem Hydroxylamin ist zweifellos das



Es ist augenscheinlich schon früher von Ceresole und Koeckert<sup>1)</sup> und später von Nussberger<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosoacetessigester in schwach alkalischer Lösung erhalten worden, wenn auch nicht in reinem Zustande. Die beiden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 819.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2142.

Erstgenannten schrieben ihm auf Grund ihrer Analysen die Formel  $C_8H_{10}N_4O_7$  zu und betrachteten ihn als äusseres Anhydrid der Diisonitrosobuttersäure,  $CH_3 \cdot C(NO) \cdot C(NO) \cdot CO \cdot OH$ .



Nussberger dagegen sieht ihn als das mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser krystallisirte innere Anhydrid der Diisonitrosobuttersäure an:



und nennt ihn Oximidosynisoxazon.

Ceresole und Koeckert haben ausser Analysen und kurzer Beschreibung ihres Körpers und seines »ziegelrothen« Silbersalzes keine weiteren Beobachtungen angegeben, Nussberger dagegen hat noch einige Versuche angestellt, die jedoch mit den meinigen nicht ganz übereinstimmen. Nach ihm sollen die Krystalle sich bei  $115^{\circ}$  röthen und bei  $132^{\circ}$  schmelzen, während ich dafür  $125^{\circ}$  und  $141-142^{\circ}$  fand. Er bekommt mit Silbernitrat einen ziegelrothen, ich einen intensiv carminrothen Niederschlag. Nussberger erhielt mit Eisenchlorid keine Reaction und mit Quecksilbernitrat keine Fällung, während das von mir dargestellte Präparat durch Eisenchlorid tief dunkelroth gefärbt wurde und mit Mercuronitrat einen tief carminrothen, mit Mercurinitrat einen gelben Niederschlag gab.

Ich habe den Körper daher noch einmal nach Nussberger's Verfahren dargestellt und obige Angaben desselben nicht bestätigt, sondern ganz die Reactionen meines Körpers gefunden.

Das Oximidomethylisoxazon-Silber fällt, wie schon erwähnt, als explosiver carminrother krystallinischer Niederschlag aus, wenn man die Lösung des Kaliumsalzes oder auch die des freien Oximidomethylisoxazolons mit Silbernitrat vermischt. Im letzteren Falle tritt die Abscheidung wesentlich langsamer als aus der Kaliumsalzlösung ein.

Ceresole und Koeckert erhielten aus der röthlichen Baryumsalzlösung, ebenso wie später Nussberger, einen ziegelrothen, an der Luft unbeständigen Niederschlag, dessen Metallgehalt ziemlich gut zu der Formel  $C_8H_8Ag_2N_4O_7$  (mit 44.26 pCt. Ag) stimmte.

Bei meinen Versuchen, dieses Salz analysenrein zu erhalten, zeigten die bei  $60-65^{\circ}$  getrockneten Präparate einen viel zu hohen Silbergehalt (55.14 und 55.16 pCt.), nach dem Trocknen bei  $80^{\circ}$  sogar bis 69.5 pCt., bei  $107^{\circ}$  aber 69.75 pCt. Im Exsiccator auf constantes Gewicht gebracht, enthielt er dagegen 45.36, und an anderen Präparaten 45.22, ja theilweise sogar etwas weniger als 45 pCt. Metall, immer aber mehr als die Formel von Ceresole und Koeckert verlangt. Nach mannigfachen Versuchen fand ich die Ursache dieser Abweichungen in der Beimengung eines zweiten an sich farblosen Salzes, welches sich aus der vorher neutralisirten Lö-

sung auch des absolut reinen Oximido-Methylisoxazolons mit dem rothen Niederschlage zusammen ausscheidet und demselben die von Ceresole wie von Nussberger beobachtete ziegelrothe Färbung und Unbeständigkeit gegen das Licht ertheilt. In der wässrigen Lösung der Säure bildet sich dieses zweite Salz langsamer als das rothe, sodass man es unter Umständen deutlich beobachten kann. Wenn man nämlich nach dem Auskrystallisiren der Hauptmenge des letzteren die Flüssigkeit klar abgiesst, so scheidet sie bei längerem Stehen ein deutlich erkennbares Gemenge rother und weisser Kryställchen ab, das an letzteren um so reicher wird, je mehr rothes Salz vor dem Abgießen schon gefallen war. Da dies weisse Salz sich in Salpetersäure leichter als das rothe löst, so war jetzt eine Methode, letzteres rein zu erhalten, gegeben. Man setzt nämlich zu der concentrirten wässrigen Lösung des Oximido-Methylisoxazolons eine nicht zu geringe Menge concentrirter Salpetersäure und hierauf erst das Silbernitrat. Der schöne carminrothe Niederschlag bildet sich auch hier ziemlich schnell, sodass er auf dem Filter vollkommen gesammelt werden kann, ehe die Ausscheidung des weissen Silbersalzes begonnen hat. Bei langem Stehen des Filtrates geht aber auch sie allmählich vor sich und man gewinnt nun das weisse Silbersalz ebenfalls direct in reinem Zustande. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure hat das rothe Salz die Zusammensetzung des Silber-Oximido-Methylisoyazolons,  $C_4H_3AgN_2O_3$ .

Analyse: Ber. Procente: Ag 45.96.

Gef. » » 45.76, 45.90.

Bei schnellem Erhitzen verpufft es mit dumpfem Knall. Beim Trocknen in der Wärme verliert es beträchtlich an Gewicht, behält die rothe Farbe bei 60—70° unverändert bei, wird aber bei 100° unter neuer Gewichtsabnahme etwas heller. In diesem Zustande explodirt es bei 110° mit furchtbarer Wirkung und scharfem Knall. Als einmal 0.75 g auf einem Uhrglase in einem kupfernen Luftbade allmählich auf diese Temperatur gebracht waren, wurden durch die nun erfolgende Explosion das Uhrglas zu Staub zerschmettert und beide Kupferböden durchschlagen. Diese Eigenschaft hat bisher die vollständige Analyse des so veränderten Salzes unmöglich gemacht.

Das weisse Silbersalz, welches sich so leicht dem ebenbeschriebenen rothen beimengt, bei Anwesenheit einer genügenden Menge Salpetersäuremenge aber sich erst später abzusetzen beginnt, ist das krystallwasserhaltige Silbersalz der normalen Diisonitrosobuttersäure, und wird so direct rein gewonnen, sodass es nur mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet zu werden braucht.



in grossen, farblosen Krystallen zurückbleibt, die an der Luft leicht verwittern. Soll die Säure mit constantem Krystallwassergehalte gewonnen werden, so muss man zum Umkrystallisiren feuchten Aether verwenden. Ihre Zusammensetzung entspricht dann der Formel  $C_4H_6N_2O_5$ .

Analyse: Ber. Procente: C 29.63, H 3.70.  
Gef. » » 29.55, » 3.78.

In derselben ist 1 Mol. Krystallwasser inbegriffen, welches bei längerem Verweilen im trockenen Vacuum vollständig entweicht.

Analyse: Ber. für  $C_4H_4N_2O_4 + H_2O$ :  
Procente:  $H_2O$  11.11.  
Gef. » » 11.54.

Die getrocknete Säure ist dann  $C_4H_4N_2O_4$ .

Analyse: Ber. Procente: C 33.33, H 2.78, N 19.44.  
Gef. » » 33.09, » 3.04, » 19.69.

Sie löst sich leicht in Wasser, Aether, Alkohol und Aceton, weniger in Benzol und Chloroform, fast gar nicht in Petroläther. Aus Benzol krystallisirt sie in schönen, wasserhellen Prismen, aus Chloroform in Blättchen. Sie ist identisch mit einer vor zwei Jahren von Angelo Angeli<sup>1)</sup> durch Oxydation von Diisonitrosoisafrolyper-

$CH_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot C_6H_5(O_2 : CH_2)$   
oxyd,  $\overset{\cdot\cdot}{N} \overset{\cdot\cdot}{N}$ , mit Kaliumpermanganat gewonne-  
 $O \cdot O$

nen Säure, für welche er später die Constitutionsformel einer Per-  
 $CH_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot CO \cdot OH$

oxydiisonitrosobuttersäure,  $\overset{\cdot\cdot}{N} \overset{\cdot\cdot}{N}$ , dadurch nach-  
 $O \cdot O$

gewiesen hat, dass er sie auch aus Diisonitrosobuttersäure durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure erhielt. Er giebt an, dass sie Krystallwasser enthält, ohne dasselbe jedoch bestimmt zu haben, und beschreibt sie übrigens ganz wie ich meine Säure fand.

Wird die wässrige Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt, so fällt ein weisser Niederschlag, der sich aus heissem Wasser in Blättchen umkrystallisiren lässt und dessen Silbergehalt der Formel  $C_4H_3AgN_2O_4$  entspricht.

Analyse: Ber. Procente: Ag 43.03.  
Gef. » » 42.67.

Dieses peroxydiisonitrosobuttersäure Silber ist auch noch bei 100° sehr beständig, verpufft aber bei stärkerem Erhitzen lebhaft. Mit Salzsäure zersetzt, giebt die Lösung an Aether wieder die freie unveränderte Säure ab.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 594.

Den Aethylester dieser Säure erhält man aus dem nach Nussberger<sup>1)</sup> dargestellten Diisonitrosobuttersäureester durch Zusammenstehen mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht, bis die Gasentwicklung aufhört. Man verdünnt mit Wasser, bringt das am Boden befindliche Oel durch Schütteln mit Aether in Lösung, trocknet mit entwässertem Natriumsulfat und gewinnt nun beim Verdunsten ein dickes Oel, welches bei 240—242° ohne Zersetzung siedet. Es entspricht der Formel  $C_4H_3(C_2H_5)_2N_2O_4$ .

Analyse: Ber. Procente: C 41.86, H 4.65, N 16.28.

Gef. » » 41.51, 41.87, » 5.03, » 16.42.

Beim Zusammenstehen mit Alkalilauge geht der Ester unter Verseifung bald in Lösung. Der angesäuerten Flüssigkeit entzieht Aether die vorhin beschriebene Säure  $C_4H_4N_2O_4 + H_2O$ .

Oxydation des Oximidomethylisoxazolonsilbers. Wird dieses rothe Silbersalz mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht über freier Flamme erwärmt, so geht es in Lösung, und nach einiger Zeit erfolgt eine heftige Oxydation unter lebhaftem Aufschäumen und Entwicklung rother Dämpfe. Nimmt man die Flamme schnell weg, so geht der Process von selbst zu Ende und es scheiden sich reichliche Mengen eines gelblich-weiss gefärbten krystallinischen Silbersalzes aus.

Die mit Wasser verdünnte Lösung giebt beim Schütteln mit Aether an diesen die Angeli'sche Säure  $C_4H_4N_2O_4 + H_2O$  mit allen oben angegebenen Eigenschaften ab.

Das ausgefallene, beim Erhitzen sehr stark verpuffende Silbersalz hielt ich anfangs für dasjenige dieser Säure, um so mehr, als seine Analyse ebenfalls zur Formel  $C_4H_3AgN_2O_4$  führte.

Analyse: Ber. Procente: C 19.12, H 1.20, N 11.15, Ag 43.03.

Gef. » » 19.09, » 1.54, » 11.45, » 42.67.

Es lässt sich in heissem Wasser ziemlich leicht lösen und krystallisirt beim Erkalten fast vollkommen wieder in prachtvollen seideglänzenden Nadelchen aus. Die Krystalle hatten demnach absolut andere Form als diejenigen des isomeren Silbersalzes der Angeli'schen Säure.

Auch die Säure des neuen Salzes unterscheidet sich von letzterer ganz wesentlich schon dadurch, dass sie aus der angesäuerten wässrigen Lösung so gut wie garnicht in Aether übergeht, in letzterem überhaupt ausserordentlich schwer löslich ist und dass sie kein Krystallwasser enthält. Um sie zu gewinnen, zersetzt man das Silbersalz mit Salzsäure, filtrirt vom Chlorsilber ab und dampft ohne Weiteres bis zum dicken Krystallbrei ein. Zwischen Papier ausgepresst und mit Aether mehrmals gewaschen ist die neue Säure direct analysenrein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2152.

Analyse: Ber. für  $C_4H_4N_2O_4$ .

Procente: C 33.33, H 2.78, N 19.44.

Gef. » » 33.02, » 3.14, » 19.79.

In Wasser ist sie sehr leicht löslich, weniger in Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht, so dass man sie am besten aus dieser umkrystallisirt. Sie bildet schöne warzenförmige Krystallgruppen, welche beim Erwärmen bis  $120^{\circ}$  unverändert bleiben, und sich bei  $123^{\circ}$  plötzlich zersetzen.

Die wässrige Lösung reagirt ausserordentlich stark sauer. Beim Neutralisiren mit Sodalösung erhält man ein Natriumsalz, welches beim Eindampfen auf dem Wasserbade als zäher Gummi zurückbleibt, der durch geringen Wasserzusatz sofort krystallinisch wird. Beim Verdunsten der sehr concentrirten wässrigen Lösung schiessen prachtvoll ausgebildete grosse wasserhelle Prismen — meist in Durchwachsungszwillingen — an, welche einen ausserordentlich intensiv süssen Geschmack besitzen und gemäss der Formel  $C_4H_3NaN_2O_4 + 2H_2O$  zusammengesetzt sind.

Analyse: Ber. Procente: C 23.76, H 3.47, N 13.86, Na 11.38.

Gef. » » 23.55, 23.81, » 3.66, 3.79, » 13.98, » 11.26.

Dieselbe, der Angeli'schen isomere Säure entsteht, wenn man das Oximidomethylisoxazolon direct in etwas mehr als der zur Oxydation nothwendigen Menge Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht löst und sich selbst überlässt, so lange noch rothe Dämpfe entweichen. Dabei scheiden sich die schönen warzenförmigen Krystallgruppen der freien Säure direct aus, welche alle oben angegebenen Eigenschaften besitzen und bei einer Stickstoffbestimmung den der Formel  $C_4H_4N_2O_4$  entsprechenden Werth gaben.

Analyse: Ber. Proc.: N 19.44.

Gef. » » 19.96.

Mit Silbernitrat versetzt schied die Lösung das in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Silbersalz,  $C_4H_3AgN_2O_4$  aus:

Analyse: Ber. Procente: Ag 43.03.

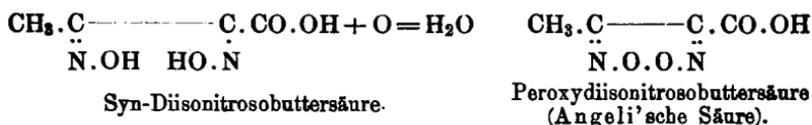
Gef. » » 42.84.

Mit Natriumcarbonat liefert sie das prachtvolle, Zwillingskrystalle bildende, intensiv süss schmeckende Natriumsalz.

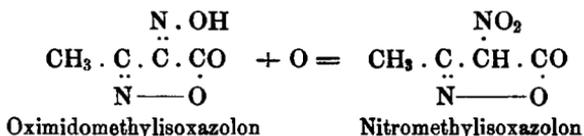
Die von den Krystallwarzen meiner neuen Säure abgegosse Mutterlange gab an Aether etwas Angeli'sche Säure ab, die zweifellos aus Diisonitrosobuttersäure entstanden ist, welche zuvor durch Einwirkung des Wassers auf Oximidomethylisoxazolon entstand.

Constitution der isomeren Säuren  $C_4H_4N_2O_4$ . Die Angeli'sche Säure ist ohne Zweifel das Superoxyd der Diisonitroso-

buttersäure, und letztere danach die Syn-Verbindung nach der Bezeichnungswaise Hantzsch's:



Eine durchaus andere Constitution muss die isomere, krystallwasserfreie, aus dem Oximidomethylisoxazon gewonnene Säure des süßen Natriumsalzes besitzen. Die zur Aufhellung derselben ausgeführten Untersuchungen, welche für sie zur Formel eines Nitromethylisoxazolons



führten, mussten in Folge eigenthümlicher Umstände schon vor gegenwärtigem Auszuge aus meiner Dissertation veröffentlicht werden. Dort<sup>1)</sup> bitte ich meine betreffenden Mittheilungen nachzulesen.

Leipzig. I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

### 531. Milorad Jovitschitsch: Darstellung des Isonitrosoacetessigesters und eines Isomeren aus Acetessigester.

(Eingegangen am 26. October.)

Den zu den vorstehend beschriebenen Arbeiten erforderlichen Isonitrosoacetessigester habe ich nach den etwas umständlichen Vorschriften von Victor Meyer<sup>2)</sup>, Wleügel<sup>3)</sup> und Ceresole<sup>4)</sup> dargestellt. Man kann, wie ich neuerdings fand, das Verfahren bei trefflicher Ausbeute beträchtlich abkürzen, wenn man in 1 Mol. Acetessigester 1 Mol. feinst zerriebenen Natriumnitrits vertheilt und unter guter Kühlung und Umrühren allmählich  $\frac{1}{3}$  Mol. Schwefelsäure in 18 proc. Lösung zugiebt. Nach kurzer Zeit ist der Geruch des Acetessigesters vollkommen verschwunden. Man verdünnt nun mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, verdunstet den Aether und nimmt in niedrig siedendem Petroläther auf. Die mit entwässertem Glaubersalz getrocknete Lösung hinterlässt den gewöhnlichen Isonitrosoacetessigester in einer Menge von etwa 90 pCt. der theoretisch berechneten zunächst als

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2093.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 10, 2076.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 15, 1050.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 15, 1326.