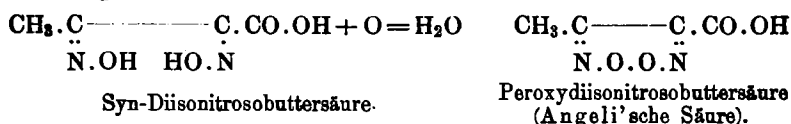
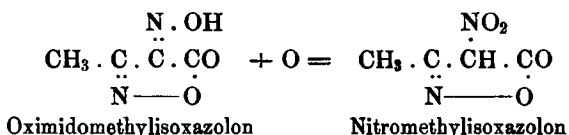


buttersäure, und letztere danach die Syn-Verbindung nach der Bezeichnungswaise Hantzsch's:



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.

klares gelbes Oel, dessen Färbung sich beim Stehen an der Luft nicht ändert, welches sich leicht in wässrigem Alkali löst und selbst nach einigem Stehen der Flüssigkeit beim Ansäuern unverändert wieder abgeschieden wird.

Analyse: Ber. für  $C_8H_3NO_4$ .

Procente: N 8.80.

Gef. » » 8.25, 8.38.

Durch Oxydation mit Salpetrigsäure enthaltender Salpetersäure liefert der Körper Essigesternitrolsäure<sup>1)</sup>, beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin Oximidomethylisoxazonol.

Eine ganz merkwürdige Veränderung tritt mit dem Isonitrosoacetessigester ein, wenn man salpetrige Säure auf ihn einwirken lässt. Ich habe diese Beobachtung gelegentlich des Versuches gemacht, die Essigesternitrolsäure auf Grund der Arbeiten von Rob. Behrend<sup>2)</sup> direct aus Acetessigester und salpetriger Säure zu gewinnen.

Lässt man Acetessigester, mit einer genügenden Menge reiner Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. stehen, so verschwindet er bei gewöhnlicher Temperatur im Verlaufe von 6—8 Tagen unter fast vollständiger Oxydation zu Wasser und Kohlensäure, denn Essigsäure und Oxalsäure lassen sich in der Lösung nur in geringen Spuren nachweisen. Fügt man dem Gemisch von vornherein eine geringe Menge Natriumnitrit (etwa 0.5 g  $NaNO_2$  auf 10 g Acetessigester) hinzu, so läuft der Vorgang in derselben Weise ab. Wendet man dagegen Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. an, so tritt auf Zusatz von etwas Natriumnitrit stürmische Reaction ein, die man durch gutes Kühlen mässigen muss. Es bildet sich jetzt der von Pröpper<sup>3)</sup> und Cramer<sup>4)</sup> aus Acetessigester durch Oxydation mittels rauchender Salpetersäure dargestellte Körper  $[CO(OC_2H_5).C:NO]_2$ , den man wohl zweckmässig als »Peroxydiisonitrosobernsteinsäureester« bezeichnen könnte, und nebenbei entstehen geringe Mengen der Essigesternitrolsäure, die durch ihren Schmelzpunkt identificirt wurde, während jener Ester durch Ausschütteln mit Aether, Trocknen der Lösung mit entwässertem Glaubersalz und Abdampfen des Aethers rein gewonnen wurde.

Analyse: Formel  $[CO(OC_2H_5).CNO]_2 = C_8H_{10}N_2O_6$ .

Ber. Procente: N 12.17.

Gef. » » 12.13.

Ich versuchte dann die Oxydation des Acetessigesters mit einem Ueberschuss von salpetriger Säure durchzuführen, die ja unter Umständen auch nitrirend wirken kann. So geht z. B. das Tetramethyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1213.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 283, 209.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 222, 46.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 713.

diamidotoluol durch Natriumnitrit und Eisessig in das Nitroderivat<sup>1)</sup>, Pyren mit Natriumnitrit und Schwefelsäure sogar in Dinitropyren<sup>2)</sup> über.

In 25 g Acetessigester wurde nicht 1 Mol., sondern 2 Mol. Natriumnitrit vertheilt und unter guter Kühlung langsam 1 Mol. Schwefelsäure in 18 proc. Lösung hinzugefügt. Nach einer Stunde wurde bis zur Lösung des gebildeten Natriumsulfates Wasser hinzugegeben und ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz und Verdunsten schliesslich im Exsiccator über Schwefelsäure und Aetznatron bis zu constantem Gewichte ein gelbes, an der Luft unveränderliches Oel, welches unter keinen Umständen zur Abscheidung von Krystallen zu bringen war, das aber die Zusammensetzung des Isonitrosoacetessigesters besass.

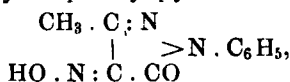
Analyse: Formel  $C_8H_9NO_4$ .

Ber. Procente: C 45.28, H 5.66, N 8.80.

Gef. » » 44.79, » 5.95, » 8.29.

Von dem gewöhnlichen Isonitrosoacetessigester unterscheidet sich dieser Körper vor Allem durch sein Verhalten gegen Alkali. Während der Isonitrosoacetessigester von verdünnter Alkalilauge zwar gelöst, aber selbst nach mehrstündigem Stehen beim Ansäuern fast unverändert und ohne Entwicklung von Kohlensäure wieder gefällt wird, zersetzt sich dieser isomere Körper mit Alkali fast momentan unter Eintritt gelbrother Färbung (Isonitrosoaceton). Säuert man unmittelbar nach erfolgter Lösung an, so schäumt die Flüssigkeit unter starker Kohlensäureentwicklung auf, ohne die geringste Spur des ursprünglichen Körpers wieder frei werden zu lassen.

Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin liefert der neue Körper wie der gewöhnliche Isonitrosoacetessigester Oximidomethylisoxazonol, freilich in viel geringerer Ausbeute als der letztere. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bildet sich ebenfalls Essigesternitrosäure<sup>3)</sup> neben dem Pröpper-Cramer'schen Peroxydiisonitrosobornsteinsäureester, und mit Hydroxylamin in der Kälte der gewöhnliche, bei 142° schmelzende Diisonitrosobuttersäureester. Salzsaures Phenylhydrazin endlich verwandelt beide Verbindungen in das gleiche 4-Isonitroso-3-methyl-1-phenylpyrazolon,



wenn man dieselben in wenig Alkohol löst, salzsaures Phenylhydrazin hinzufügt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der sich beim Erkalten ausscheidende Krystallbrei wird in Aether aufgenommen. Beim Verdunsten hinterbleiben rothgelb gefärbte Nadeln, die nach dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1890.

<sup>2)</sup> Wiener Monatshefte 2, 580.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1214.

Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in beiden Fällen bei 151 bis 152° schmelzen und hierdurch, noch mehr durch Auflösen in Alkalilauge und Wiederausfällen durch Salzsäure, eine ebenfalls hellere Farbe annehmen.

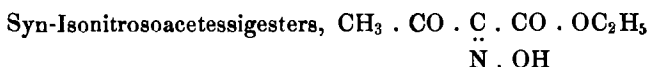
Analyse des Körpers aus dem neuen Isonitrosoacetessigester. Formel  $C_{10}H_9N_3O_2$ .

Ber. Procente: C 59.11, H 4.43, N 20.69.

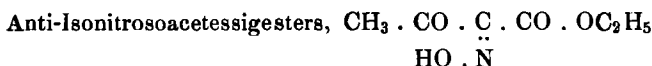
Gef. » » 58.49, » 4.95, » 20.76.

Der neue Isonitrosoessigester bildet sich auch aus dem alten durch die Einwirkung der salpetrigen Säure. Man braucht nur das nach Victor Meyer hergestellte, aus alkalischer Lösung unverändert wieder abscheidbare Präparat mit etwa 1 Molekül Natriumnitrit zu versetzen und dann die erforderliche Menge 18procentiger Schwefelsäure hinzuzugeben, um die Umwandlung herbeizuführen. Das durch Ausschütteln mit Aether nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat und Verdunsten gewonnene Oel wird jetzt auch von verdünntem Alkali sofort unter Bildung von kohlen saurem Salze zersetzt.

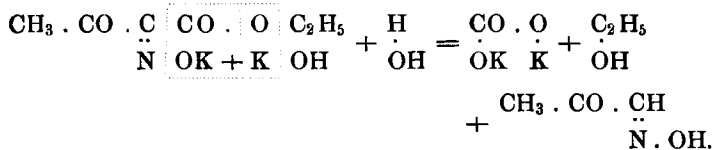
Diese Ueberführung des Isonitrosoacetessigesters in sein leicht spaltbares Isomeres entspricht der Umwandlung der Oelsäuren in die Elaïdinsäuren durch Salpetrigsäure und berechtigt dazu, die Ursache der Verschiedenheit der beiden Körper in abweichenden Lagerungsverhältnissen im Sinne von A. Hantzsch zu suchen. Die Formel des



würde dann der neuen Verbindung, diejenige des



der Victor Meyer'schen zukommen, denn dem Alkaliderivate des ersteren wird die Tendenz der Abspaltung kohlen sauren Salzes in viel höherem Grade zukommen, als demjenigen des letzteren:



Das Verhalten der Nitrosoacetessigester gegen Brom lässt einige weitere wesentliche Verschiedenheiten beider Isomeren erkennen. Wird der neue Syn-Ester in abgekühlter ätherischer Lösung allmählich mit 1 Molekül Brom versetzt, so verschwindet dasselbe langsam unter schwacher Bromwasserstoffentwicklung. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Waschen mit Wasser und

Trocknen durch Natriumsulfat beim Verdunsten ein gelbes Oel, welches ein Monobromisonitrosoacetessigester  $C_6H_8BrNO_4$  ist.

Analyse: Ber. Procente: N 5.88, Br 33.61.

Gef. » » 5.83, » 33.60.

Eine ganz ähnliche Verbindung entsteht aus dem alten Anti-Isonitrosoacetessigester, nur in lebhafterer Reaction. Auch sie ist ein gelbes Oel, in welchem 32.93 pCt. Brom gefunden wurden. Die beiden Monobromverbindungen sind indessen nicht identisch, denn die aus dem Syn-Isonitrosoacetessigester dargestellte wird von Alkalien gelöst ohne sich schnell zu zersetzen, sodass sie nach 1—2 Tagen noch unverändert ausgefällt werden kann, während Monobrom-Anti-isonitrosoacetessigester auch durch verdünnte Alkalilösung schnell zersetzt wird. Die beiden gebildeten Ester verhalten sich daher gegen Alkalien gerade umgekehrt wie ihre Muttersubstanzen. Da sie den Gegenstand weiterer Untersuchung bilden, so hoffe ich bald über sie mehr berichten zu können.

Leipzig, I. chem. Univ.-Laboratorium, August 1895.

### 532. Arnold Hess: Beiträge zur Geschichte der Camphoronsäure.

[Aus d. Dissert. d. Verfass., Leipzig 1892, mitgeth. v. Johannes Wislicenus.]  
(Eingegangen am 26. October.)

Reine Camphoronsäure,  $C_9H_{14}O_6$ , schmilzt beim Erhitzen, wenn man die Temperatur oberhalb  $100^\circ$  nur langsam, d. h. pro Minute um etwa einen Grad steigen lässt, bei  $136$ — $137^\circ$ , indem sie schon vorher unter Wasserverlust wenigstens grösstentheils in die Anhydrocamphoronsäure,  $C_9H_{12}O_5$ , übergegangen ist.

Taucht man dagegen eine mit der frischen Säure beschickte Schmelzpunktcapillare in ein auf jene Temperatur erwärmtes Bad, so vergeht ziemlich lange Zeit, ehe das Schmelzen beginnt. Bei sehr schnellem Erhitzen der Badflüssigkeit tritt das Schmelzen stets zwischen  $148$  und  $150^\circ$  ein. Letzteres dürfte der wirkliche Schmelzpunkt der unveränderten dreibasischen Camphoronsäure sein.

In Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich, wird sie von folgenden Flüssigkeiten in den beigesetzten Verhältnissen aufgenommen:

100 Theile Wasser lösen bei $16^\circ$ . . .	12.50 Theile Camphoronsäure.
100 » absol. Alkohol lösen bei $16^\circ$	75.84 » »
100 » absol. Aether » » $16^\circ$	7.37 » »
100 » reines Aceton » » $16^\circ$	30.68 » »
100 » Chloroform » » $16^\circ$	0.025 » »
100 » Toluol » » $16^\circ$	0.024 » »