

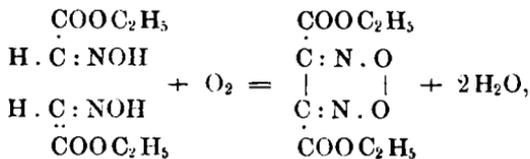
24. Walter Beckh: Zur Constitution des Einwirkungsproductes von rauchender Salpetersäure auf Acetessigäther.

[Aus dem chem. Laborat. der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 7. Januar.)

Die ersten Versuche über die Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Acetessigäther wurden von Pröpper¹⁾ ausgeführt, welcher auf Grund seiner Analysenzahlen dem hierbei entstehenden öligen Reactionsproducte die empirische Zusammensetzung $C_4H_7NO_3$ zuertheilte und dasselbe als Oximidoessigäther charakterisirte. Die eigenthümlichen Eigenschaften dieses Körpers, welche sich nicht gut mit einer derartigen Constitutionsauffassung vereinbaren liessen, waren allerdings auch Pröpper aufgefallen, so z. B. die Unmöglichkeit, die Verbindung durch nascirenden Wasserstoff zu Amidoessigäther zu reduciren, sowie die Erfolglosigkeit aller Bemühungen, durch verseifende Mittel die damals noch unbekannte Oximidoessigsäure zu erhalten. Diese Versuche waren gegen Erwarten stets von einer vollständigen Sprengung des Moleküls begleitet; aber dennoch blieb Pröpper's Formel längere Zeit unbeanstandet.

Erst Cramer²⁾ zeigte durch seine Synthese der Oximidoessigsäure aus Glyoxylsäure und Hydroxylamin und Ueberführung derselben in den Aethyläther durch Einwirkung von Jodäthyl auf deren Silbersalz, dass der hierbei entstehende »echte Oximidoessigäther« mit dem Pröpper'schen Körper nicht identisch sei. Cramer constatirte fernerhin durch Analysen, sowie Molekulargewichtsbestimmungen nach der Methode von Raoult, dass Pröpper's Körper gegenüber dem synthetischen Oximidoessigäther einen Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff, dagegen das doppelte Molekulargewicht und somit die empirische Zusammensetzung $C_8H_{10}N_2O_6$ besitzt. Die Entstehung desselben aus Acetessigäther und rauchender Salpetersäure formulirte er, eine weiter gehende Oxydation des intermediär gebildeten Oximidoessigäthers annehmend, wie folgt:



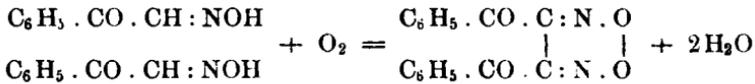
indem gleichzeitig auf die Analogie dieser Reaction mit der von Roland Schöll³⁾ und Anderen ausführlich bearbeiteten Ueberführung aromatischer Aldoxime durch Einwirkung oxydirender Mittel in so-

¹⁾ Ann. d. Chem. **222**, 46.

²⁾ Diese Berichte **25**, 713.

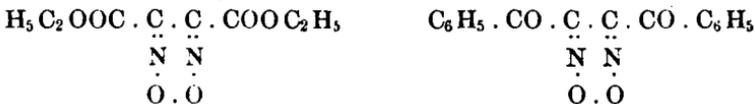
³⁾ Diese Berichte **23**, 3496.

genannte »Glyoximhyperoxyde« hingewiesen wurde. Auch die Bildung des von Holleman¹⁾ aus Nitrosoacetophenon durch die oxydirende Wirkung von Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 erhaltenen Diphenyldinitrosacyls oder »Dibenzoylglyoximhyperoxyds«



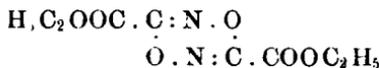
lässt Cramer's Formulirung plausibel erscheinen. Die Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ wäre demnach unter Zugrundelegung der von Scholl für diese Substanzen vorgeschlagenen Nomenclatur als ein »Glyoximhyperoxyddicarbonsäureester« zu bezeichnen.

In vielen Beziehungen jedoch zeigt Pröpper's Körper ein so verschiedenes Verhalten gegenüber den bisher bekannten Glyoximhyperoxyden, dass bis jetzt die angeführte Constitution nur als »wahrscheinlich«²⁾ betrachtet werden konnte. Die dieser Körperklasse allgemein zukommende Eigenschaft der Destillirbarkeit bei gewöhnlichem oder wenigstens vermindertem Druck soll demselben nach Pröpper fehlen, »indem das Oel selbst im Vacuum keinen constanten Siedepunkt zeigt«. Nicht minder giebt die Hartnäckigkeit, mit welcher die Substanz allen Reductionsversuchen widersteht, mit Hinweis auf das der Cramer'schen Formel so ähnlich constituirte Dibenzoylglyoximhyperoxyd zu bedenken,



welches sich ohne allzugrosse Schwierigkeit zu *s*-Dibenzoyläthan reduciren lässt. Bei ähnlichem Verlauf der Reduction müsste Bernsteinsäureester entstehen, der aber trotz aller dahinzielender Versuche nicht erhalten werden konnte. Zieht man schliesslich noch den vollständigen Zerfall des Moleküls in Betracht, welcher durch den geringsten Eingriff in dasselbe sowohl durch Säuren wie Alkalien bedingt wird, so ist die Wahrscheinlichkeit einer weniger stabilen, als der durch die Formel Cramer's ausgedrückten Constitution nahe gelegt.

Diesen Anforderungen würde vielleicht nachfolgende Formulirung



des Productes, welche die mittelständigen Kohlenstoffatome anstatt in »Ortho«- in »Para-Stellung« besitzt, Rechnung tragen, indem auf

¹⁾ Diese Berichte 21, 2835.

²⁾ Meyer und Jacobson, Lehrb. der organ. Chem. 1, 966.

Grund derselben die leichte Spaltung des Moleküls durch Säuren in Hydroxylamin und Oxalsäure, durch Alkalien in Blausäure und Kohlensäure sich ungezwungener, die Entstehung desselben aus Oximidoessigäther sich aber jedenfalls ebenso gut erklären lässt.

Es war daher der Zweck nachfolgender kurzer Untersuchung, der Frage über die Constitution des Körpers $C_8H_{10}N_2O_6$ nochmals nachzugehen, um eine Entscheidung über die Berechtigung der einen oder anderen Formulirungsweise zu treffen. Da nach Pröpper's Erfahrungen Versuche zum Abbau des Moleküls wenig aussichtsvoll verlaufen, schien der Weg der Synthese die meisten Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Frage zu bieten. In Uebereinstimmung mit den Arbeiten Scholl's sollte, von der Dioxyweinsäure ausgehend, nach Söderbaum¹⁾ das $\beta\beta$ -Dioxim derselben, hieraus der Diäthylester und aus diesem durch Oxydation der echte Glyoximhyperoxyddicarbonsäureester gewonnen werden. War derselbe identisch mit dem aus Acetessigäther und rauchender Salpetersäure darstellbaren, so war auch die Existenz einer viergliedrigen Kohlenstoffkette in Pröpper's Substanz und somit die Richtigkeit von Cramer's Formel erwiesen. Die experimentellen Ergebnisse haben trotz aller Bedenken in diesem Sinne entschieden und seien daher kurz angeführt.

$\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäureester.

Der bis jetzt noch nicht beschriebene Ester ist sowohl durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der von Söderbaum dargestellten $\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäure, wie auch andererseits durch Behandeln des Dioxobernsteinsäureesters mit einer methylalkoholischen Lösung von zwei Molekülen freien Hydroxylamins erhältlich. Da die erste Methode bessere Ausbeuten giebt, ist sie vorzuziehen.

Zur Darstellung wurde eine concentrirte wässrige Lösung der $\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäure mit Ammoniak genau neutralisirt und nun mit der berechneten Menge einer ungefähr 20-procentigen Silbernitratlösung gefällt. Das ausgewaschene und auf Thonplatten über Schwefelsäure scharf getrocknete Silbersalz wird hierauf in einem Kolben mit überschüssigem Jodäthyl versetzt und ein bis zwei Tage sich selbst überlassen. Es tritt hierbei keine bemerkbare Erwärmung ein. Es wurde sodann von dem gebildeten Jodsilber abgesaugt, mit Aether nachgewaschen, und das über Natriumsulfat getrocknete Filtrat im Vacuum verdunstet. Nachdem sich der grösste Theil des Aethers verflüchtigt, hinterbleibt eine ölige Krystallmasse, welche am zweckmässigsten durch Aufstreichen auf Thonplatten und Waschen mit Chloroform gereinigt wird. Das so erhaltene weisse krystallinische Pulver ist beinahe analysenreiner $\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäureester.

¹⁾ Diese Berichte 24, 1224.

Der Körper ist unlöslich im Chloroform, Benzol, Ligroin und Petroläther, löst sich dagegen in Wasser, sowie sehr leicht in Alkohol und Aether. Er kann aus sehr wenig Aether allein, oder auch durch Lösung in Aether und Fällen mit Ligroin oder Petroläther umkristallisirt werden. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 162°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_2O_6$.

Procente: C 41.38, H 5.17, N 12.07

Gef. » 41.75, » 5.07, » 12.18.

Oxydation des $\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäureesters zu Glyoximhyperoxyddicarbonsäureester.

2–3 g des Oximidoesters wurden in der 20-fachen Menge Aether gelöst und unter sorgfältiger Kühlung ein kräftiger Strom gasförmiger salpetriger Säure eingeleitet. Die Flüssigkeit wurde sodann im Vacuum eingengt, um den grössten Theil der gelösten Stickoxyde zu vertreiben, nochmals mit Aether aufgenommen und durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser gewaschen. Die nun über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein gelbes Oel, welches schon durch seine physikalischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit der Verbindung Pröpper's zeigte. Es ist wie diese unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_6$.

Procente: C 41.74, H 4.35, N 12.17,

Gef. » 42.07, » 4.59, » 12.39.

Obwohl die nach Pröpper aus Acetessigäther erhaltene Verbindung auch im Vacuum keinen constanten Siedepunkt zeigen soll, wurde dieser Versuch wiederholt und ist dahin zu berichtigen, dass unter stark vermindertem Druck von 10 mm im Paraffinbad sorgfältig erhitzt, das Oel, von einem geringen Vorlauf abgesehen, vollständig zwischen 156° und 161° übergeht, während schon bei 40–50 mm Druck ein constanter Siedepunkt kaum zu erhalten ist, und Zersetzung beim Destilliren eintritt. Unter den oben erwähnten Bedingungen siedet das ganz reine Product bei 159°. Eine mit dem synthetischen Glyoximhyperoxyddicarbonsäureester ausgeführte Siedepunktbestimmung ergab genau dasselbe Resultat.

Als letzter Identitätsbeweis wurde das von Cramer genauer untersuchte Ammonsalz aus dem synthetischen Producte dargestellt. Bei Anwendung des Rohproductes macht sich die schon von Pröpper erwähnte Gelbfärbung der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Ammoniak, sowie die gelbe Farbe des Salzes selbst bemerkbar, während bei Anwendung ganz reinen Ausgangsmateriales das Salz beinahe vollständig farblos aus der nur schwach gefärbten Lösung ausfällt. Die

Löslichkeitsverhältnisse des auf diese Weise erhaltenen Körpers stimmen vollständig mit den schon von Pröpper angeführten überein, und liegen auch die Zersetzungstemperaturen der beiden Verbindungen, welche keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, sehr nahe beisammen zwischen 200^o und 205^o.

Auch die Stickstoffbestimmung des Ammonsalzes ergab einen auf Cramer's Formel stimmenden Werth.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_8 \cdot 2 NH_4OH$,

Procente: N 18.67,

Gef. » 18.93.

25. F. Giesel: Ueber künstliche Färbung von Krystallen der Haloïdsalze der Alkalimetalle durch Einwirkung von Kalium- und Natrium-Dampf.

(Eingegangen am 9. Januar).

Die Haloïdsalze der Alkalimetalle nehmen, wie Goldstein¹⁾ fand, unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen mehr oder minder intensive Färbungen an. Die so entstehenden, zum Theil sogar sehr lebhaft gefärbten Körper, wurden von ihrem Entdecker für allotrope Modificationen der betreffenden Haloïde gehalten, während Wiedemann und Schmidt²⁾ sie als Subhaloïde deuteten. Elster und Geitel³⁾ halten es nicht für ausgeschlossen, dass unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen die Reduction des Salzes bis zu dem Auftreten der freien Metalle fortschreitet, die dann mit der Substanz des Salzes eine farbige feste Lösung bilden. Für diese Auffassung spricht der Umstand, dass die gefärbten Salze eine ihnen ertheilte negative elektrische Ladung im Lichte schneller verlieren, als im Dunklen. Sie verhalten sich in dieser Beziehung in der That genau wie die Lösungen der Alkalimetalle in Quecksilber⁴⁾. Es gewährt ein besonderes Interesse, dass das natürlich gefärbte blaue Steinsalz in seinen hauptsächlichsten Eigenschaften mit denen der durch Kathodenstrahlen gefärbten Haloïdverbindungen übereinstimmt, wie Elster und Geitel kürzlich hervorhoben.

Da über die Natur dieser Blaufärbung des Steinsalzes bislang nichts Sicheres bekannt ist, so stellte ich mir die Aufgabe, auf synthetischem Wege chemisch derartige Färbungen zu erhalten, was nicht

¹⁾ Wied. Ann. 54, 371 (1895) u. Berl. Ber. 45, 1017 (1895).

²⁾ Wied. Ann. 54, 622 (1895). ³⁾ Wied. Ann. 59, 487 (1896).

⁴⁾ Vergl. Elster und Geitel, Wied. Ann. 41, 161 (1890) und Wied. Ann. 43, 225 (1891).