

droxylamin (12 g in 25 ccm Wasser). Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt das Oxim als weisser krystallinischer Niederschlag heraus, der aus Benzol gereinigt wird. Es bildet weisse, fettglänzende, bei 128° schmelzende Krystalle.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{19}NO_3$.

Procente: C 64.00, H 8.44, N 6.22.

Gef. » » 63.60, » 8.56, » 6.68.

Das Sedanonsäureoxim ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Benzol, aus dem es beim Erkalten fast vollständig herausfällt, und schwer löslich in Aether und Petroleumäther.

88. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Spaltungsproducte der Sedanonsäure.

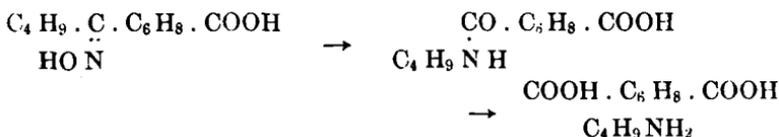
(Eingegangen am 6. März.)

Die Sedanonsäure lässt sich in Form ihres Oxims in sehr eleganter Weise aufspalten und liefert dabei zwei Zersetzungsproducte, deren Constitution mit grosser Sicherheit bekannt ist. Die wichtige, zuerst von Beckmann aufgefundene Umlagerung und Aufspaltung der Ketoxime hat also auch in unserem Falle ihren Dienst nicht versagt.

Wenn man das bei 128° schmelzende Sedanonsäureoxim in concentrirter Schwefelsäure löst, so findet schon nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade eine Umlagerung statt, die zu einem gleich zusammengesetzten, aber erst bei 171° schmelzenden, neuen Körper führt. Derselbe ist, wie leicht vorauszusehen war, ein substituirtes Säureamid, welches durch verdünnte Schwefelsäure bei 120° leicht hydrolysiert wird. Die Spaltungsproducte sind normales Butylamin und eine nach der Formel $C_8H_{10}O_4$ zusammengesetzte zweibasische Säure. Diese Thatsachen genügen schon, um die Formel der Sedanonsäure in folgender Weise zu zergliedern:



da die Umlagerung und Spaltung ihres Oxims dadurch leicht verständlich wird:



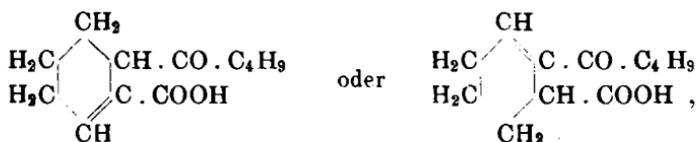
Die weitere Aufgabe der Untersuchung bestand nun naturgemäss darin, die Constitution der zweibasischen Säure $C_8H_{10}O_4$ zu ermitteln. Da in der Natur Substanzen mit gestreckter Kohlenstoff-

kette sehr oft angetroffen werden, so dachten wir anfangs, unsere Verbindung sei als ungesättigte Dicarbonsäure mit der Korksäure in Beziehung zu bringen. Wir versuchten auch die Ueberführung in die letztere durch Natriumamalgam zu verwirklichen, doch ohne Resultat; die Säure zeigte sogar eine merkwürdige Hartnäckigkeit gegen dieses Reductionsmittel. Man musste energischer vorgehen, und in der That leistete die bei 0° gesättigte Eisessiglösung von Jodwasserstoff beim Erhitzen auf 150° ihren Dienst: wir erhielten eine anscheinend firnissartige, jodirte Verbindung, aus der mittels Natriumamalgam eine bei 221° schmelzende dihydrirte Säure der Formel $C_8H_{12}O_4$ hervorging. Da sah die Sache auf einmal anders aus; während die ursprüngliche Säure $C_8H_{10}O_4$, wie es zu erwarten stand, Permanganat in alkalischer Lösung sofort reducirte, war die nur um zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung vollkommen gegen dieses Reagens beständig. Die Gruppe C_8H_1 derselben konnte somit keine doppelte Bindung enthalten, sondern musste einem geschlossenen Kohlenwasserstoffring angehören. Die Frage fand nunmehr sofort ihre Lösung, die Säure der Formel $C_8H_{12}O_4$ erwies sich identisch mit der fumaroiden Hexahydrophthalsäure. Hr. Prof. von Baeyer hatte die Güte, uns eine kleine Menge der von ihm entdeckten Säure zu überlassen, und der Vergleich der beiden Substanzproben liess auch krystallographisch ihre Identität zweifellos hervorgehen. Wir möchten Hrn. Prof. v. Baeyer für seine Liebenswürdigkeit unseren Dank ausdrücken; eine grössere Dankbarkeit gebührt ihm freilich für seine meisterhafte Arbeit, welche uns die Lösung unserer Aufgabe ermöglicht hat.

Nach diesem Befund war es uns ein Leichtes, auch die Natur des ursprünglichen Spaltungsproductes der Sedanonsäure festzustellen. Wir hatten anfänglich beim langsamen Erhitzen für die Säure $C_8H_{10}O_4$ den Schmp. 207° beobachtet, rascher erhitzt kann sie aber erst bei 217° zum Schmelzen gebracht werden. Durch die Darstellung des Dibromids und des Anhydrids, welches wir, in Uebereinstimmung mit v. Baeyer, bei 78° schmelzend gefunden haben, konnten wir sie als Δ^2 -Tetrahydrophthalsäure sicher erkennen.

Wenn auch durch diese Versuche die Constitution der Spaltungsproducte der Sedanonsäure sicher festgestellt ist, so kann daraus auf die Structur dieser letzteren doch nicht ohne weiteres geschlossen werden. Es ist nämlich möglich, dass bei der Umlagerung des Oxims mit Schwefelsäure aus einer ursprünglich offenen, ungesättigten Kohlenstoffkette der geschlossene Cyclohexenring erst gebildet wurde. Wir hoffen durch das weitere Studium der Säure, welches bereits weit gediehen ist, diese Möglichkeit ausschliessen zu können; in diesem Falle und wenn man annimmt, dass die Lage der doppelten Bindung im Cyclohexen keine Verschiebung erlitten hat, wären für die

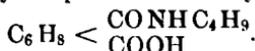
Sedanonsäure die folgenden zwei Constitutionsformeln in Betracht zu ziehen:



die wir selbstverständlich mit allem Vorbehalt veröffentlichen.

Umlagerung des Sedanonsäureoxims.

Δ_2 - Tetrahydroptal - n - butylaminsäure,



Zur Umlagerung des Sedanonsäureoxims haben wir es, fein gepulvert, in Portionen zu je 5 g in je 25 g concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Die erhaltene Lösung wird hierauf auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, wobei sich bald etwas schweflige Säure bildet. Das Erwärmen wird unterbrochen, sobald eine Probe der mit Wasser verdünnten und anhaltend gekochten Lösung nicht mehr die Fehling'sche Mischung reducirt. Zur Gewinnung des gebildeten Amids giesst man das Reactionsproduct in die 6-fache Menge Wasser, wodurch eine weisse, käsigc Ausscheidung erfolgt. Dieselbe wird auf einem Filter gesammelt und die Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Zur Reinigung haben wir das Umlagerungsproduct aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Dabei beobachteten wir stets, dass die anfangs ausgeschiedenen Blättchen nach mehrstündigem Stehen sich vollständig in farblose Prismen verwandelten. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 171°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_2$.

Procente: C 64.00, H 8.44.

Gef. » » 63.84, » 8.74.

Das Tetrahydroptalsäurebutylmonoamid ist in Alkohol, Aether, Aceton, Essigester leicht, weniger in Benzol und Chloroform löslich; von Petroläther wird es fast gar nicht aufgenommen.

Die Ausbeute ist, wenn das Erwärmen der schwefelsauren Lösung rechtzeitig unterbrochen wurde, eine befriedigende: aus 11 g Oxim erhielten wir beispielsweise 9.5 g Umlagerungsproduct.

Spaltung des Umlagerungsproductes.

Wie wir in der Einleitung bemerkt haben, lässt sich die aus dem Sedanonsäureoxim dargestellte Aminosäure leicht hydrolytisch aufspalten. Zu diesem Zwecke haben wir je 2 g der letzteren mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:10) im Rohr auf 120—130° während 6—8 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten besteht der

Robrinhalt aus einer wenig gefärbten Lösung und aus mit wenig Harz durchsetzten Krytallkrusten. Letztere werden auf einem Filter gesammelt und die saure Lösung wiederholt ausgeäthert.

In der wässrigen Flüssigkeit ist nur das schwefelsaure Butylamin enthalten. Wir haben zu dessen Feststellung dieselbe mit Kali destillirt und die erhaltene Base in das uns wohlbekannte, charakteristische Chloroplatinat verwandelt; es scheidet sich dasselbe beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in glänzenden, goldfarbenen Schuppen aus, welche die richtige Zusammensetzung aufweisen.

Analyse: Ber. für $(C_4H_{11}N)_2H_2PtCl_6$

Procente: C 17.30, H 4.32, Pt 35.01.

Gef. » » 17.35, » 4.55, » 35.11.

Die Base kann nur normales Butylamin sein, wie sich dies aus dem weiteren Studium der Sedanonsäure, das wir demnächst veröffentlichen werden, ergeben wird.

Die oben erwähnte krystallinische Ausscheidung ist Δ^2 -Tetrahydrophthalsäure. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt und so in farblosen Krystallen erhalten, welche beim langsamen Erhitzen bei 207° schmelzen; durch rasches Erhitzen konnten wir jedoch den Schmelzpunkt auf 217° bringen; v. Baeyer giebt den Schmelzpunkt beim schnellen Erwärmen zu 215° an¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_4$.

Procente: C 56.47, H 5.88,

Gef. « « 56.35, « 5.97.

Auch das Silbersalz gab mit obiger Formel übereinstimmende Resultate.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_4Ag_2$.

Procente: Ag 56.25,

Gef. « « 56.86,

Zur sicheren Feststellung der Identität unserer Säure mit der von Baeyer'schen Δ^2 -Tetrahydrophthalsäure haben wir, durch Behandlung mit Acetylchlorid, das Anhydrid dargestellt und dasselbe aus Aether als eine bei $77-78^\circ$ schmelzende Krystallmasse erhalten. v. Baeyer fand den Schmp. $78-79^\circ$. Ferner haben wir unsere Säure durch Liegenlassen in einer Bromdampfathmosphäre in das Dibromid verwandelt. Dabei nahm die Säure 48.64 pCt. Brom auf, während die theoretische Zahl dafür 48.48 ist. Die gebromte Säure ist auf Permanganat ohne Einwirkung und schmilzt beim langsamen Erwärmen bei 224° . v. Baeyer fand den Schmelzpunkt bei etwa 225° . Durch längeres Kochen mit Wasser wird sie langsam zersetzt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 198 u. f.

Wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, haben wir die aus dem Sedanonsäureoxim dargestellte Dicarbonsäure mit Hilfe von Jodwasserstoff hydriert und auf diese Weise die Hexahydroptalsäure erhalten. Wir geben dies hier ausdrücklich an, da wir nicht glauben, dass der von uns befolgte Weg der v. Baeyer'schen Vorschrift zur Verwandlung der Tetrahydroptalsäuren in die fumaroide Hexahydroptalsäure vorzuziehen sei.

2 g Säure wurden mit 25 ccm einer 40-proc. Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig im Rohr 10 Stunden auf 150° erhitzt. Die braune Lösung, mit schwefliger Säure entfärbt und ausgeäthert, liefert nach dem Verjagen der Essigsäure auf dem Wasserbade einen gelbbraunen Firniss, aus dem durch Wasserzusatz sich gelbe Krystalle abscheiden. Ohne auf dieselben Rücksicht zu nehmen, wurde das Product in Natriumcarbonat gelöst und mit einem Ueberschuss von 3-proc. Natriumamalgam behandelt. Wir haben hierauf die vom Quecksilber abgessene wässrige Lösung mit 2 procentigem Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt und die vom Manganschlamm abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Ansäuern ausgeäthert. Der krystallinische Rückstand liess sich leicht aus Wasser, unter Zugabe von Thierkohle, reinigen und erhielten wir so lange, gestreifte, meist zu Blättern vereinigte Nadeln, die bei 215° sinterten und bei 221° vollständig geschmolzen waren. Genau dieselben Erscheinungen hat auch v. Baeyer beim Schmelzpunkt der fumaroiden Hexahydroptalsäure beobachtet¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.

Procente: C 55.73, H 7.07.

Gef. » » 55.40, » 7.01.

Das Anhydrid unserer Säure, mit Acetylchlorid bereitet, bildete aus Aether farblose Nadeln, welche, in Uebereinstimmung mit der Baeyer'schen Angabe, bei 140° schmolzen.

Schliesslich haben wir zum Ueberfluss Hrn. Dr. Boëris veranlasst, den krystallographischen Vergleich der aus dem Sellerieöl erhaltenen Säure mit der Baeyer'schen fumaroiden Hexahydroptalsäure auszuführen und die folgenden Zahlen, die wir seiner freundlichen Mittheilung entnehmen, lassen keinen Zweifel über die Identität beider Körper aufkommen.

Die fumaroide Hexahydroptalsäure ist von Muthmann²⁾ krystallographisch bestimmt worden und hat Hr. Dr. Boëris seine Resultate der Muthmann'schen Berechnung gegenübergestellt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 215.

²⁾ Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie 17, 82.

Winkel	Muthmann	Boëris
(111) : ($\bar{1}\bar{1}0$)	40° 40'	40° 44'
(110) : (010)	34° 40'	34° 42'
(110) : (111)	60° 12'	60° 14'
(111) : ($\bar{1}\bar{1}0$)	85° 44'	85° 39'
(111) : ($\bar{1}\bar{1}1$)	28° 32'	28° 35'
(111) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	51° 40'	51° 44'
($\bar{1}\bar{1}1$) : (110)	68° 08'	68° 02'

Auch bei einem Theile dieser Untersuchung haben wir uns der thatkräftigen Mitarbeit des Hrn. Dr. E. Eichacker zu erfreuen gehabt.

Bologna, 3. März 1897.

89. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Stickstoffoxyden auf Quecksilberphenyl und Nitrosobenzol.

(Eingegangen am 8. März.)

Man kennt zur Zeit nicht weniger als vier Körperklassen, deren Zusammensetzung der Formel $R \cdot N_2O_3H$ entspricht; zwei der Fettreihe angehörige: die Nitramine Franchimont's und die Isonitramine Frankland's¹⁾, und zwei aromatische: die Diazosäuren und die Nitrosoalphyhydroxylamine. Die bisher festgestellten Thatsachen machen es in hohem Maasse wahrscheinlich, dass von diesen vier Kategorien — ihrer Structur nach — je zwei paarweis zusammengehören, die Nitramine und Diazosäuren einerseits, die Isonitramine und Alphylnitrosohydroxylamine andererseits.

Um die Structuranalogie der letztgenannten noch auf einem anderen als dem bisher benutzten Wege darzuthun, suchte ich nach einer Synthese der nitrosirten aromatischen Hydroxylamine, welche sich möglichst eng an die Methode anschloss, welche Frankland zur Entdeckung der Isonitramine geführt hat. Frankland's Methode besteht in der Wechselwirkung zwischen Stickoxyd und Zinkalkylen; ich übertrug diese Reaction auf Metallalphylyle und zwar zunächst — weil dieses am leichtesten zugänglich ist — auf Quecksilberphenyl. Dies der Gesichtspunkt, von welchem aus die nachfolgenden Versuche ausgeführt wurden.

Dem Bericht über den Verlauf der Versuche sei die Bemerkung vorausgeschickt, dass es unter keinen Umständen gelang, einen Körper

¹⁾ Zu welchen auch die in neuerer Zeit von W. Traube aufgefundenen »Isonitramine« gehören.