

Da alle von mir bis dato analysirten Verbindungen, welche die verschiedenartigsten Gruppen enthalten und der aliphatischen wie aromatischen Reihe angehören, gute Resultate gaben, halte ich die Methode für allgemein anwendbar. Ich werde dieselbe auf eine grössere Menge von Substanzen ausdehnen und die Oxydation mit Natriumsuperoxyd auch zur Bestimmung anderer, in organischen Verbindungen vorkommender Elemente anwenden.

Auch die von F. von Konek<sup>1)</sup> angegebene Methode zur Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen in der Parrschen<sup>2)</sup> Bombe lässt sich durch Verwendung des Stahliegels vereinfachen.

Gleichzeitig sind Versuche im Gange, die Verbrennung mit Natriumsuperoxyd zur Bestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen zu verwenden. Ich bitte die HH. Fachgenossen, mir für die angegebenen Versuche einige Zeit zu lassen.

Den HHrn. Prof. C. L. Jackson und Dr. G. P. Baxter sage ich auch hier meinen besten Dank für ihre Rathschläge, sowie für gütige Ueberlassung von Material.

Cambridge, Mass. U. S. A., 15. November 1903.

### 713. Hans und Astrid Euler: Ueber die Einwirkung von Amylnitrit auf $\beta$ -Aminocrotonsäureester.

(Eingegangen am 25. November 1903.)

Die vorliegende Arbeit schliesst sich an Untersuchungen<sup>3)</sup> an, welche der Eine von uns über die Existenz und die Zersetzungsbedingungen von Diazoniumsalzen veröffentlicht hat. Auf Grund der dort<sup>4)</sup> mitgetheilten Ueberlegungen ist versucht worden, das Verhalten der Atomgruppe  $R_2:CH.NH_2$  bei der Diazotirung aufzuklären.

Hinsichtlich der zunächst in Betracht gezogenen Gabriel'schen Base  $C_2H_5N$  bestätigte eine Untersuchung<sup>5)</sup> die Auffassung von Marckwald<sup>6)</sup>, wonach dieselbe die Atomgruppierung  $R.C:CH.NH_2$  überhaupt nicht enthält, sondern als Aethylenimin anzusehen ist.

<sup>1)</sup> F. v. Konek, Zeitschr. für angew. Chem. 16, 516.

<sup>2)</sup> Parr, Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 646 ff.

<sup>3)</sup> Oefversigt Svenska Vet. Akad. Förh. 1902, Nr. 4; Ann. d. Chem. 325, 292 [1902]; Oefversigt Svenska Vet. Akad. Förh. 1902, Nr. 7.

<sup>4)</sup> Oefversigt Svenska Vet. Akad. Förh. 1902, Nr. 4.

<sup>5)</sup> Svenska Vet. Akad. Arkiv f. Kemi, Bd. 1, 67 [1903].

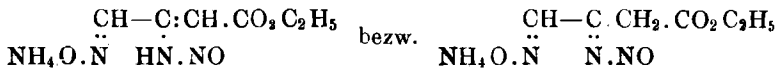
<sup>6)</sup> Diese Berichte 32, 2036 [1899]; 34, 3544 [1901].

Weitere Versuche<sup>1)</sup> zeigten, dass auch beim  $\beta$ -Aminocrotonsäureester eine Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Gruppe :CR.NH<sub>2</sub> in wässriger Lösung nicht zu erzielen ist, da die Aminogruppe fast augenblicklich abgespalten wird und sich so der Diazotirung entzieht.

Diese Versuche wurden ergänzt durch das Studium der Reaction zwischen dem  $\beta$ -Aminocrotonsäureester und Amylnitrit in ätherischer Lösung. Es wurde hierbei als Reactionsproduct eine neutral reagierende Nitrosoverbindung erhalten, für welche der Schmp. 170<sup>o</sup> und die Zusammensetzung C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> angegeben<sup>2)</sup> wurde.

Durch ein näheres Studium der Verbindung selbst und einiger Derivate derselben haben wir ihre Natur klarstellen können und theilen im Folgenden die gewonnenen Resultate mit.

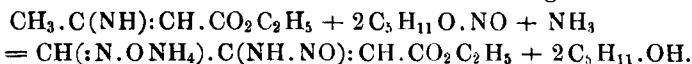
Für den l. c. bereits beschriebenen, aus einer ätherischen Lösung von  $\beta$ -Aminocrotonsäureester und Amylnitrit sich ausscheidenden Körper C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nehmen wir nach Feststellung der doppelten Molekularformel folgende Structur an:



Er ist demnach das Ammoniumsalz des  $\gamma$  Isonitroso- $\beta$ -nitrosaminocrotonsäureesters. Die Gründe für diese Formel finden sich im experimentellen Theil.

Statt der angegebenen Atomgruppierung .C(NH.NO): könnte die tautomere in Betracht kommen, also: C(N:N.OH). Wir wollen dieselbe nicht ausschliessen; indessen scheint das Eintreten der Liebermann'schen Reaction, sowie die Abspaltung von salpetriger Säure der ersteren Formulirung den Vorzug zu geben, wenn auch die reichliche Stickstoffentwicklung bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat sowie die Explosivität der Salze für die Auffassung als Diazoverbindungen sprechen. Die Entscheidung hierüber muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Das erhaltene Ammoniumsalz bildet sich nach folgender Gleichung:



Das zu dieser Reaction erforderliche Ammoniak wird durch Zersetzung einer entsprechenden Menge des Aminoesters gewonnen. In Uebereinstimmung mit dieser Formel wurde Amylalkohol als Reactionsproduct in beträchtlicher Menge nachgewiesen.

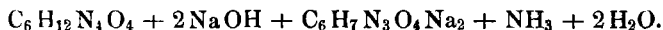
Wird das obige Ammoniumsalz mit Basen behandelt, so bilden sich Salze der selbst nicht isolirten, leicht zersetzlichen, zweiwerthigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 388 [1903] und Svenska Vet. Akad. Arkiv f. Kemi, Bd. 1, 61 [1903].

<sup>2)</sup> Svenska Vet. Akad. Arkiv f. Kemi, Bd. 1, 61 [1903].

Säure  $\text{CH}(\text{N}.\text{OH}).\text{C}(\text{NH}.\text{NO}).\text{CH}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , in welcher noch ein zweites Wasserstoffatom durch Metall ersetzt ist<sup>1)</sup>. Es wurden zwei Salze dargestellt mit einem Aequivalent Metall, nämlich das Kaliumsalz  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_4\text{K} + \text{H}_2\text{O}$  und das Zinksalz  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_4\text{Zn}$ , ferner zwei Salze mit zwei Aequivalenten Metall, nämlich das Kaliumsalz  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4\text{K}_2$  und das Baryumsalz  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4\text{Ba}$ . Ueber die Bildungsweisen der »sauren« Salze siehe experimentellen Theil.

Die »neutralen« Salze bilden sich nach folgender Gleichung:



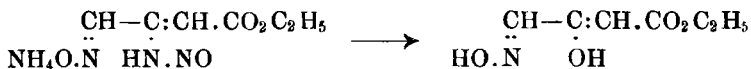
Bezüglich aller dieser Verbindungen ist hervorzuheben:

1. Die Salze zeigen sämmtlich Liebermann's Reaction und explodiren beim Erhitzen.

2. Die Säure selbst ist, wie erwähnt, unbeständig und entwickelt beim Erwärmen ihrer Lösung nitröse Gase.

3. Durch Digestion mit Zinkacetat in der Wärme nimmt das Zinksalz zwei Atome Wasserstoff auf und geht in das Salz einer beständigen, cyclischen Säure, des Dioxytriazolidinessigsäureesters,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ , über (vergl. die nachstehende Mittheilung).

Salpetrige Säure wirkt auf das oben beschriebene Ammoniumsalz so ein, dass ein bei Ausschluss der Feuchtigkeit erst nach längerer Zeit erstarrendes Oel entsteht. Das krystallisirte Product hat die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_4$  und bildet sich in normaler Weise nach dem folgenden Schema.

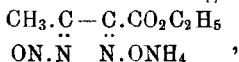


Bei der Synthese entstehen, vielleicht secundär aus Ammoniumnitrit, beträchtliche Mengen von Ammoniumnitrat.

Nach dieser Structurformel und seinen unten angegebenen Eigenschaften ist der Körper als  $\gamma$ -Isonitrosoacetessigester anzusehen.

Ein Isomeres des zuerst entdeckten, von V. Meyer<sup>2)</sup> beschriebenen Isonitrosoacetessigesters wird von M. Jovitschitsch<sup>3)</sup> erwähnt. Nach diesem Autor »tritt eine ganz merkwürdige Veränderung mit dem Isonitrosoacetessigester ein, wenn man salpetrige Säure auf ihn einwirken lässt«. Unter den vom Verfasser näher angegebenen

<sup>1)</sup> Nur die Existenz dieser Salze hat uns bis jetzt von folgender Formulierung des oben erwähnten Ammoniumsalzes abgehalten:



welche im Uebrigen sehr plausibel erscheint und eine einfache Ableitung aller von uns gefundenen Derivate gestattet.

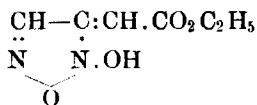
<sup>2)</sup> Diese Berichte 10, 2076 [1877].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 2683 [1895].

Bedingungen entsteht nämlich »ein gelbes, an der Luft unveränderliches Oel, welches unter keinen Umständen zur Abscheidung von Krystallen zu bringen war, das die Zusammensetzung des Isonitrosoacetessigesters besass« . . . »sich aber von diesem vor allem durch sein Verhalten gegen Alkali unterschied, mit welchem sich dieser Körper fast momentan unter Eintritt gelbrother Färbung zersetzt«.

Dieses Isomere fasst Hr. Jovitschitsch als Stereoisomeres des V. Meyer'schen Körpers auf, der als *anti*-Isonitrosoverbindung betrachtet wird, während der neuen Verbindung die *syn*-Form zugeschrieben wird.

Nach den allerdings spärlichen Angaben<sup>1)</sup> des Verfassers liegt die Vermuthung nahe, dass sein Körper mit unserer eben beschriebenen Verbindung identisch ist. Welche Formulirung dieses Körpers richtig ist, hängt davon ab, ob die oben angenommene Formel unseres Ammoniumsalzes zutrifft oder durch die in der Fussnote 1 auf S. 4248 zu ersetzen ist.

Schliesslich führte die Einwirkung concentrirter Bromwasserstoffsäure das Ammoniumsalz  $C_6H_{12}N_4O_4$  in einen Körper von der Zusammensetzung  $C_6H_8N_2O_4$  über, für welchen folgende Constitution als die wahrscheinlichste angenommen wird:



Zu Gunsten dieser Formel, der wir allerdings nicht die gleiche Sicherheit beimessen, wie den vorhergehenden, sprechen folgende Thatsachen:

1. Bei der Synthese werden beträchtliche Mengen von Ammoniak wie auch von nitrösen Gasen abgespalten.
2. Liebermann's Reaction wird nicht erhalten, und aus dem gebildeten Molekül tritt kein weiterer Stickstoff, auch nicht beim Behandeln mit heissen, concentrirten Säuren, als salpetrige Säure aus.
3. Der Körper ist in Wasser unlöslich und ohne Reaction auf Lakmus, löst sich aber in Kalilauge mit gelber Farbe auf, was wohl unter Aufspaltung der Anhydridbindung des Rings geschieht.

<sup>1)</sup> Gegen diese Annahme scheint die Angabe von Jovitschitsch zu sprechen, dass beide Isonitrosoverbindungen mit salzsaurem Phenylhydrazin das gleiche 4-Isonitroso-3 methyl-1-phenyl-pyrazolon geben. Die Mittheilung des Verfassers widerspricht aber nicht der Vermuthung, dass sein nicht erstarrendes Oel gewöhnlichen Isonitrosoacetessigesters enthalten hat, welche Beimengung seine Beobachtung veranlasst haben kann.

## Experimenteller Theil.

Ammoniumsalz des  $\gamma$ -Isonitroso- $\beta$ -nitrosamino-croton-säureesters,  $C_6H_{12}N_4O_4$ .

$\beta$ -Aminocrotonsäureester wird in wasserfreier, ätherischer Lösung in etwas mehr als ein Mol.-Gew. Amylnitrit eingetragen und die Mischung auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt. Sobald der Aether in's Sieden geräth, beginnt eine reichlichere Abscheidung des Reaction-productes; die Reaction wird leicht so lebhaft, dass für gute Kühlung gesorgt werden muss. Nach einer Stunde wird durch weiteren Aetherzusatz vollständig gefällt, abgesaugt und das Rohproduct aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt nicht mehr als 25—30 pCt. des angewandten  $\beta$ -Aminocrotonsäureesters.

Die bei  $170^\circ$  unter Zersetzung schmelzende Verbindung krystallisirt in farblosen, glänzenden Schuppen; in kaltem Wasser ist sie mässig löslich, viel schwerer in Alkohol und unlöslich in Aether und Ligroin. Die wässrige Lösung reagirt neutral und ist frei von salpetriger Säure. Dagegen zeigt das Salz sehr deutlich die Liebermannsche Reaction, und salpetrige Säure lässt sich sogar durch verdünnte Mineralsäuren leicht abspalten. Fehling's Lösung wird nicht reducirt; die Reaction mit ammoniakalischer Silberoxydlösung ist zweifelhaft. Ueber die Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat wird unten berichtet.

$C_6H_{12}N_4O_4$ . Ber. C 35.25, H 5.93, N 27.49.

Gef. » 35.20, » 5.93, » 27.42.

Molekulargewichts- und Leitfähigkeits-Bestimmungen:

0.5879 g Sbst. in 20.1 cem wässriger Lösung bewirkten eine Gefrierpunktserniedrigung von  $0.51^\circ$ .

0.511 g Sbst. in 50.1 cem wässriger Lösung bewirkten eine Gefrierpunktserniedrigung von  $0.185^\circ$ .

Die gleiche Lösung zeigt ein Leitvermögen von  $\kappa_{18} = 0.0037$ .

Da sich somit die Substanz als ein starker Elektrolyt erweist (für eine  $1/20$ -n. Lösung von Natriumacetat ist  $\kappa_{18} = 0.0032$ ), so ist unter der Annahme, dass ein binärer Elektrolyt vom Dissociationsgrad  $\alpha_{0.05} = 0.9$  vorliegt, die aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnete Molekularformel mit 1.9 zu multipliciren. Es würde sich also das Molekulargewicht 195 ergeben.

Oxydation des obigen Ammoniumsalzes mit Kaliumpermanganat.

Das Salz reducirt Permanganatlösung schon in der Kälte unter Gasentwicklung und Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat. Die Lösung von 1 Mol.-Gew. Permanganat wird von 1 Mol.-Gew. des

Salzes entfärbt. Das entwickelte Gas erwies sich bei der qualitativen Prüfung frei von Kohlensäure, Stickoxyd und Sauerstoff. Eine Probe desselben wurde, in der Explosionsbürette mit Wasserstoffgemischt, dem elektrischen Inductionsfunken ausgesetzt. Da hierbei keine Volumenänderung eintrat, bestand also das Gas aus reinem Stickstoff. Für Betrag und Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung giebt folgender Versuch ein Beispiel.

5 g Ammoniumsalz und 8 g Kaliumpermanganat (gleiche Moleküle), in 300 ccm gelöst, entwickelten bei Zimmertemperatur sofort Gas.

|          |    |     |     |      |
|----------|----|-----|-----|------|
| Minuten: | 5  | 11  | 21  | ∞    |
| ccm :    | 82 | 180 | 248 | 367. |

Die Totalmenge entspricht etwa einem Drittel des im Ammoniumsalz enthaltenen Stickstoffs.

Als weitere Producte der Oxydation traten Kaliumnitrat und das bei 233° explodirende, saure Kaliumsalz des Isonitroso-nitrosamino-crotonsäureesters auf.

Den Ester selbst konnten wir nicht isoliren, da die Lösungen desselben sich schon in gelinder Wärme schnell zersetzen. Die durch Austausch von einem oder zwei Wasserstoffatomen gegen Metalle entstehenden Salze sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig und explodiren erst bei stärkerem Erhitzen.

Sucht man den Ester selbst aus seinen Salzen zu isoliren, so resultirt ein bräunliches, zersetzliches Oel. Beim Erwärmen einer mit Schwefelsäure versetzten Probe des Kaliumsalzes färbt sich die Lösung dunkelrothbraun, dann entweichen nitrose Gase, bis wieder Entfärbung eintritt. Als weitere Spaltungsproducte sind Kohlensäure und Essigsäure nachgewiesen worden.

Saures Kaliumsalz,  $C_6H_8N_3O_4K + H_2O$  (über Schwefelsäure getrocknet), entsteht, wie bereits erwähnt, bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat. Feine, glänzende, farblose Nadeln, die bei 233° explodiren. In Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Wird bei 90° wasserfrei, da eine Analyse 16.8 pCt. K ergab, während sich 17.4 pCt. für  $C_6H_8N_3O_4K$  berechnen.

Neutrales Kaliumsalz,  $C_8H_7N_3O_4K_2$ , wird in quantitativer Ausbeute erhalten, wenn eine wässrige Lösung von einem Mol.-Gew. Ammoniumsalz und 2 Mol.-Gew. Kali auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die concentrirte Lösung des äusserst leicht löslichen Salzes wird mit Alkohol gefällt. Filzige, farblose Nadeln, die bei 232° explodiren.

Ber. N 16.0, K 29.7.

Gef. » 16.6, » 29.9.

Neutrales Baryumsalz,  $C_6H_7N_3O_4Ba$ , bildet sich in ganz analoger Weise wie das Kaliumsalz und stellt ein schweres, krystallinisches, bräunliches Pulver dar. Da es in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde es nach Auskochen mit Wasser direct analysirt.

Ber. Ba 42.6. Gef. Ba 42.0.

Saures Zinksalz,  $C_6H_8N_3O_4zn$ . Mit Zinkstaub und Essigsäure am oben erwähnten Ammoniumsalz vom Schmp.  $170^0$  angestellte Reductionsversuche führten schliesslich zum Zinksalz einer in der folgenden Mittheilung näher zu beschreibenden, cyclischen Säure  $C_6H_{11}N_3O_4$ . Diese Reaction scheint indessen nicht direct zu verlaufen, sondern lässt als Zwischenproduct das obige Zinksalz entstehen, das isolirt werden konnte und das charakteristische Verhalten der übrigen, eben beschriebenen Salze zeigte. Nur schwer löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Analyse des umkrystallisirten Salzes:

Ber. Zn 14.9. Gef. Zn 14.8.

$\gamma$ -Isonitroso-acetessigester,  $C_6H_9NO_4$ .

Das Ammoniumsalz vom Schmp.  $170^0$  wurde in wässriger Lösung mit einer äquivalenten Menge aus Baryumnitrit und Schwefelsäure bereiteter salpetriger Säure versetzt und die Mischung bis zum Ende der Reaction — etwa eine Stunde — auf dem Wasserbade erwärmt. Gasentwicklung trat nicht ein. Nach Filtration des Baryumsulfats wurde ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterliess ein gelbliches Oel, dessen Menge 50 pCt. des Ausgangsmaterials betrug. Nach sorgfältigem Trocknen über Schwefelsäure krystallisirt dieses Oel allmählich zu wasserhellen, äusserst zerfliesslichen Tafeln vom Schmelzpunkt ungefähr  $50^0$ . Der Körper reagirt schwach sauer und giebt mit concentrirter Kalilauge ein stark gelbes, sich in Alkali bald auflösendes Oel. Liebermann's Reaction wird nicht erhalten.

Ber. C 45.25, H 5.71, N 8.82.

Gef. » 45.10, 44.11, » 5.38, 5.50, » 9.53, 9.51.

Körper  $C_6H_8N_3O_4$  (vergl. theor. Theil S. 4249).

Lässt man die doppelte Menge rauchender Bromwasserstoffsäure auf das Ammoniumsalz vom Schmp.  $170^0$  einwirken, wird das Material grösstentheils völlig zersetzt. Wenn die Reaction durch Abkühlung gemässigt wird, geht ein Theil des Ammoniumsalzes, ohne sich zu lösen, in einen neuen, festen Körper der oben angegebenen Zusammensetzung über. Die Ausbeute ist jedoch immer gering.

Farblose, bei 90° unzersetzt schmelzende Nadeln, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösung in Kalilauge giebt mit Kupfersulfat eine grüne, unlösliche Gallerte.

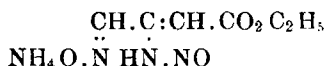
Ber. C 41.82, H 4.69, N 16.31.  
Gef. » 41.26, 42.07, » 4.45, 4.97, » 16.21.

Stockholm, Högskola.

714. Hans und Astrid Euler: Ueber die Bildung hydrirter Osotriazole.

(Eingegangen am 25. November 1903.)

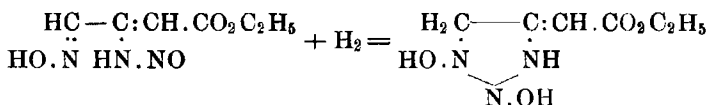
In der vorhergehenden Mittheilung haben wir über die Bildung eines Körpers von folgender Constitution berichtet:



Dieses Ammoniumsalz des  $\gamma$ -Isonitroso- $\beta$ -nitrosamino-crotonsäureesters gestattet den Uebergang zu Triazolderivaten, die wir im Folgenden beschreiben wollen.

Die Ringschliessung wird durch Behandeln des genannten Salzes mit Zinkstaub und Essigsäure erzielt. Der Vorgang ist folgendermaassen aufzufassen.

Das zuerst durch Substitution entstehende Zinksalz wird bei Gegenwart von Zinkacetat in der Wärme reducirt, indem es zwei Wasserstoffatome aufnimmt. Der Uebergang der entsprechenden freien Säuren kann in folgender Weise formulirt werden:



Diese letztere saure Verbindung, welche aus dem reducirten Zinksalz leicht freigemacht wird, kann als 4-Carbäthoxymethylen-1.2-Dioxytriazolidin oder auch als »Dioxy-triazolidin-essigsäureäthylester« bezeichnet werden.

Die eben beschriebene Schliessung des Triazolringes erinnert an die von v. Pechmann ausgeführten Condensationen von Osotriazolen aus Phenylhydrazonen verschiedener Isonitrosoverbindungen<sup>1)</sup>.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck gelingt es, die Estergruppe in der Seitenkette dieses Triazolinderivates zu

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 265 [1891].