

Diese enthält einen oxydierten Guanazolring mit Melamin kondensiert, was der auffallenden Beständigkeit des Melamins gegen Alkalien entspricht. Im vorerwähnten rotviolettten Silbersalz sind die beiden Silberatome in die beiden Imidogruppen eingetreten, während das saure Oxytriazol noch Ammoniak bindet.

Als wesentliches Resultat dieser Untersuchung mag der Nachweis gelten, daß Dicyandiamid und Hydrazin-hydrat zunächst Guanazol bilden, und daß dieses unter Ammoniak-Austritt sich weiter kondensiert zu einem bei 300° beständigen, in alkalischer Lösung intensiv violett färbenden Cyanurgebilde.

357. Eug. Bamberger und U. Suzuki: Über Nitro-glyoxim.

[Mitgeteilt von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 29. Juli 1912.)

Nach den Untersuchungen von Bamberger und Pemsel¹⁾ läßt sich in Aldehydrazonen das mit der Hydrazongruppe verbundene Methin-Wasserstoffatom mittels Amylnitrit durch das Nitroso-Radikal ersetzen. Die auf solchem Wege herstellbaren, neutralen Nitrosoverbindungen lagern sich so leicht in die sauren Azo-oxime um:

$R.CH:N.NH.C_6H_5 \rightarrow R.C(NO):N.NH.C_6H_5 \rightarrow R.C(:N.OH).N:N.C_6H_5$,
daß die Nitroso-aldehydrzone in gewissen Fällen nicht als solche isoliert werden konnten. Durch Oxydation der Nitroso-aldehydrzone erhält man die entsprechenden Nitro-aldehydrzone, $R.C(NO_2):N.NH.C_6H_5$.

Als wir — in der Absicht, diese Reaktion auf Aldoxime zu übertragen und so die (damals noch unbekannt) Nitroso-oxime²⁾, $R.C(NO):N.OH$, darzustellen — gelegentlich auch die Wirkung von (wahrscheinlich salpetrige Säure enthaltender) Salpetersäure auf Glyoxim studierten, fanden wir, daß dieses unter bestimmten Versuchsbedingungen in eine farblose, wohlkrystallisierte Säure $C_2H_3N_3O_4$ umwandelbar ist, welche gewisse charakteristische Eigenschaften der Nitrosäuren zeigt — insbesondere ihre Fähigkeit, stark farbige

¹⁾ B. 36, 53, 57, 85, 90, 92, 347, 359 [1903].

²⁾ Diese Körperklasse ist inzwischen von Wieland entdeckt und mit dem Namen Nitrosolsäure belegt worden; B. 39, 1480 [1906].

Metallsalze zu bilden. Das Nitrierungsprodukt ist daher als Nitro-glyoxim, $\begin{array}{c} \text{H.C} \text{---} \text{C.NO}_2 \\ \text{N.OH} \quad \text{N.OH} \end{array}$, zu formulieren. Das an sich unwahr-

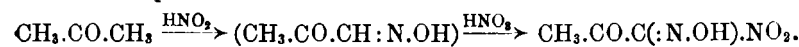
scheinlichere Symbol eines Nitritesters $\begin{array}{c} \text{H.C} \text{---} \text{C.O.NO} \\ \text{N.OH} \quad \text{N.OH} \end{array}$ wird da-

durch noch unwahrscheinlicher, daß die Säure $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$ Liebermanns Reaktion ¹⁾ nur verhältnismäßig schwach und nicht typisch zeigt, und daß sie, worauf wir noch zurückkommen, auch durch Nitrosierung von Methazonsäure, $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C.NO}_2 \\ \text{HC:N.OH} \end{array}$, erhalten werden kann.

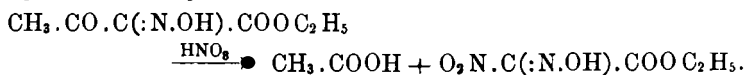
Das Nitro-glyoxim besitzt so interessante Eigenschaften, daß ein eingehenderes Studium wohl verlohnte. Leider mußten wir bisher aus äußeren Gründen darauf verzichten.

Bei der Darstellung des Nitro-glyoxims schlugen wir den umgekehrten Weg ein, wie V. Meyer bei der Synthese der Nitrolsäuren: er nitrosierte Nitrokörper, wir nitrierten ein Oxim.

Erst kürzlich — 7 Jahre nach Abschluß unserer im Sommer 1903 ausgeführten Versuche — bemerkten wir, daß die Bildung von Nitrolsäuren aus Oximen und Salpetersäure bereits von Behrend ²⁾ und seinen Mitarbeitern Schmitz bezw. Tryller und bald darauf auch von Jovitschitsch ³⁾ beobachtet worden ist. Behrend zeigte in zwei experimentell wie theoretisch gleich ausgezeichneten Arbeiten, daß bei der Oxydation von Aceton mit (salpetrige Säure enthaltender) Salpetersäure Acetyl-methylnitrolsäure entsteht — wahrscheinlich als Endprodukt der Reaktionsreihe:



Jovitschitsch erhielt carboxäthylierte Methylnitrolsäure (»Oximido-nitro-essigester«) bei der Behandlung von »Isonitroso-acet-essigester« mit Salpetersäure:



Die Nitrolsäuren von Behrend und von Jovitschitsch werden mit gelber bezw. rötlichgelber Farbe von Alkalien aufgenommen. Die farblosen Krystalle unseres Nitro-glyoxims lösen sich bei genügender Konzentration mit tieferer Farbe in Ätzaugen, Soda oder Ammoniak

¹⁾ Diese ist auch gewissen Nitrokörpern der Fettreihe eigen, weil sie sich leicht unter Abspaltung von salpetriger Säure zersetzen.

²⁾ A. 277, 320 [1893]; 283, 209 [1894]; s. a. die einschlägigen Arbeiten von Ponzio und von Ciusa in der Gazz. chim. Ital.

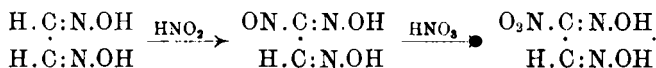
³⁾ B. 28, 1213 [1895].

und bilden leicht isolierbare Salze von intensiver, zum Teil sehr charakteristischer Farbe.

Die noch zu besprechende große Veränderlichkeit teilt das Nitro-glyoxim mit den übrigen Nitrolsäuren.

Nachdem wir die geeigneten Bedingungen zur Darstellung des Nitro-glyoxims ermittelt und es wohl Dutzende von Malen regelmäßig in befriedigender Weise erhalten hatten — auch Dr. W. Meister fand später (1905) keine Schwierigkeiten —, blieb das Glyoxim, als Dr. Reber und kürzlich Dr. Potschiwatscheg es nach unserer Methode zu nitrieren versuchten, unverändert; dies verriet sich bereits vor der Verarbeitung dadurch, daß die ätherische, das Glyoxim enthaltende Schicht (vergl. den experimentellen Teil) auch nach mehrstündigem Stehen farblos blieb. Aller Wahrscheinlichkeit nach beruht dieser Mißerfolg darauf, daß die von Suzuki und mir seinerzeit (1903) benutzte Salpetersäure salpetrige Säure enthielt, denn das frühere Resultat stellte sich wieder ein, als der »konzentrierten« käuflichen Säure einige Tropfen (ca. $\frac{3}{17}$ ccm auf 5 g Salpetersäure) gelbe oder besser rote rauchende Säure ($D = 1.52$) hinzugefügt wurden; ähnlichen Erfolg hatte auch der Zusatz einiger Körnchen Natriumnitrit. Allerdings war das Präparat, wenn man seine Zuflucht zu diesem Kunstgriff nehmen mußte, dem sonst erhaltenen qualitativ und quantitativ nicht gleichwertig; es hatte meist eine gelbliche Farbe, roch in der Regel etwas stechend und mußte, um länger haltbar zu sein, möglichst bald aus Äther-Gasolin oder Aceton-Chloroform umkristallisiert werden. Das gilt insbesondere für den Fall, daß gelbe rauchende Salpetersäure oder Natriumnitrit zugesetzt wurde.

Auf Grund dieser Erfahrungen vermuten wir, daß das Glyoxim durch die salpetrige Säure zuerst nitrosiert, und daß das als Zwischenprodukt entstehende Nitroso-glyoxim durch die Salpetersäure oxydiert wird:



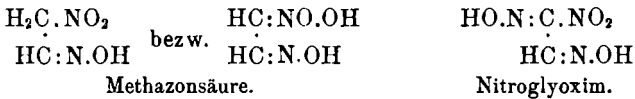
Die bei der zweiten Reaktionsphase stets von neuem nachgebildete salpetrige Säure sorgt für das erforderliche Nitrosierungsmaterial. Die Richtigkeit dieser Deutung vorausgesetzt, verläuft die Nitrierung des Glyoxims analog derjenigen der Aldehydrzone; in beiden Fällen geht der Entstehung der Nitrokörper diejenige der entsprechenden Nitrosokörper voraus.

Vermutlich wird sich auch Nitroso-glyoxim unter geeigneten Versuchsbedingungen isolieren lassen.

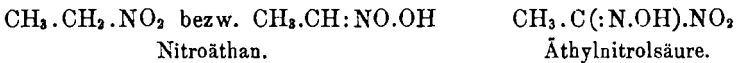
Darstellung von Nitro-glyoxim aus Methazonsäure.

Etwa gleichzeitig mit der Nitrierung des Glyoxims versuchte ich, im Anschluß an frühere Arbeiten über Nitroparaffine, 1903 und 1904 mit Hrn. W. Meister die Struktur der Methazonsäure (Einwirkungs-

produkt von Natronlauge auf Nitromethan) aufzuklären. Mein Mitarbeiter führte die Untersuchung nach meiner Erkrankung zu Ende — mit dem Ergebnis, daß die Methazonsäure das Oxim des β -Nitro-acetaldehyds, $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C}.\text{NO}_2 \\ | \\ \text{HC}:\text{N}.\text{OH} \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} \text{HC}:\text{NO}.\text{OH} \\ | \\ \text{HC}:\text{N}.\text{OH} \end{matrix}$ ist¹⁾. Damit war zwischen den mit Suzuki und Meister bearbeiteten, sich ursprünglich nicht berührenden Themen mit einem Schlag ein naher Zusammenhang hergestellt: Nitro-glyoxim ist »Isonitroso-methazonsäure«:



Methazonsäure und Nitroglyoxim stehen im gleichen Verhältnis wie Nitroäthan und Äthyl-nitrolsäure:



Demnach müßte sich Methazonsäure unter den durch V. Meyers Arbeiten über Nitroparaffine vorgezeichneten Bedingungen mittels salpetriger Säure in Nitro-glyoxim überführen lassen. Diese Erwartung hat sich beim ersten, orientierenden Versuch erfüllt. Man braucht nur eine wäßrige, mit Nitrit versetzte Lösung von methazonsaurem Kalium anzusäuern, auszuäthern und das ätherische Extrakt der Verdunstung zu überlassen, um das Nitroglyoxim im Zustand fast tadelloser Reinheit zu erhalten. Das Verfahren ist so bequem und zugleich so wohlfeil, daß es dem von Suzuki und mir ausgearbeiteten (Nitrierung von Glyoxim) mindestens ebenbürtig ist. Es hat vor allem den Vorzug, ohne »Launen« zu sein.

¹⁾ W. Meister, B. 40, 3435 [1907]. Ich finde die von Nef zugunsten der Nitronsäure-Formel $\text{R}.\text{CH}:\text{NO}.\text{OH}$ angeführten Argumente ebenso wenig überzeugend wie die von Steinkopf und Jürgens (J. pr. [2] 84, 695 usw. [1911]) gegen diese und für das Symbol $\text{R}.\text{CH}-\text{N}.\text{OH}$ beigebrachten Gründe.

Meines Erachtens entspricht die Michael-Nef'sche Nitronsäure-Formel trotz ihrer unzureichenden Begründung den zurzeit bekannten Tatsachen am besten. Steinkopf und Jürgens scheinen bei ihren Darlegungen nicht an die Aminoxyde gedacht zu haben. Nebenbei bemerkt, ist auch die von ihnen für den Isatogensäureester (nach Baeyers Vorgang) benutzte Formel nicht sicher festgestellt (l. c. S. 706); vergl. Pfeiffer, B. 45, 1821 [1912], Note. — Auch gegen die Fußnote von Steinkopf und Jürgens (S. 701) ließen sich Einwände erheben.

Da die Konstitution der Methazonsäure nach W. Meisters Untersuchung¹⁾ feststeht, ist ihre Umwandlung in Nitro-glyoxim als weitere Stütze der oben aufgestellten Nitro-glyoxim-Formel zu betrachten.

Über einen von Ulpiani aus Glyoxim und Stickstoffdioxyd erhaltenen Körper.

Auch Ulpiani hat vor kurzem die Einwirkung von Salpetersäure ($D = 1.47$) auf Glyoxim studiert, ohne jedoch zu einem definierbaren Reaktionsprodukt zu gelangen. Dagegen konnte er mit de Domenicis bei der Anwendung von Stickstoffdioxyd eine Säure von der wahrscheinlichen Formel $C_2H_3O_3N_3 + \frac{1}{2}H_2O$ isolieren, deren Ammoniumsalz ziemlich genau nach dem entsprechenden Symbol $C_2H_3N_3O_3$, $NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt ist. Ulpiani vermutet in der Säure

ein Furoxan-Derivat von der Konstitution

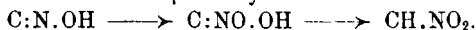
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} - \text{N} \\ | \quad \quad | \\ \text{HC} - \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N.OH} \end{array} \text{O} + \frac{1}{2}H_2O.$$

Eine solche Annahme ist schon deshalb befremdend, weil sie eine wichtige Tatsache unausgedrückt läßt: daß nämlich die an sich farblose Säure ein rotes Ammoniumsalz bildet. Dies auffallende Verhalten und die Ähnlichkeit der Entstehungsweise brachten mich auf die Vermutung, daß beide Stoffe trotz erheblicher Unterschiede in der prozentualen Zusammensetzung identisch sind, und daß der italienische

¹⁾ W. Steinkopf bemerkt dazu (J. pr. [2] 81, 107 [1910]): »Konnte Meister auch diese Konstitution durch eine einwandfreie Synthese nicht völlig sicherstellen, so brachte er doch dafür so schwerwiegende Beweise, daß die vorgeschlagene Formulierung zum mindesten sehr wahrscheinlich wurde«.

Hr. Meister hat nach meiner Ansicht trotz der fehlenden Synthese die Konstitution der Methazonsäure »einwandfrei« festgestellt. Nach den (dem zitierten Satz bald folgenden) Worten könnte es scheinen, als ob erst Steinkopf durch die Anhydrisierung der Methazonsäure $NO_2.CH_2.CH:N.OH$ zu Nitro-acetonitril $NO_2.CH_2.CN$ einen vollgültigen Beweis für die Formel der Säure erbracht hat. Die von ihm beobachtete Reaktion ist indes nur eine (gewiß sehr willkommene) Bestätigung von Meisters Symbol.

Nach meinen früheren Untersuchungen können Oxime mit Sulfopersäure zu Nitronsäuren bzw. Nitrokörpern oxydiert werden:



Möglicherweise läßt sich diese Beobachtung zu einer Synthese der Methazonsäure (aus Glyoxim) verwerten, was ich zu versuchen beabsichtige. Vergl. Bamberger und Seligman: Oxydation von Äthylendiamin zu Glyoxim, B. 36, 3831 [1903].

Forscher die wahre Zusammensetzung seiner Säure nicht erkannt hat, weil ihm, wie er selbst hervorhebt, aus Mangel an geeigneten Krystallisationsmitteln die unbedingt zuverlässige Reinigung nicht gelang. Die Angaben Ulpianis sind so spärlich, daß ein direkter Vergleich unerläßlich erschien.

Hr. Ulpiani hatte die große Liebenswürdigkeit, mir auf meine Bitte eine Probe seiner Verbindung $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zu übersenden, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei. Ich konnte leicht feststellen, daß sie zur Hauptsache aus zwei Stoffen besteht; der eine ist Glyoxim, der andere das in dieser Mitteilung beschriebene Nitro-glyoxim. Beide wurden in reinem Zustand herauspräpariert.

Die Wirkung des Stickstoffdioxyds stimmt also im wesentlichen mit der der Salpetersäure überein; nur bleibt unter Ulpianis Versuchsbedingungen ein großer Teil des Ausgangsmaterials unverändert.

Als Mittel von 5 Analysen fand Ulpiani folgende Prozentzahlen:

		Ber. für Glyoxim	Ber. für Nitrogloxim
C	20.39	C 27.3	C 18.05
H	3.42	H 4.5	H 2.26
N	33.09	N 31.8	N 31.58.

Warum Ulpiani einen so hohen Stickstoffgehalt fand, vermag ich nicht zu erklären. Vielleicht enthielt die von ihm analysierte Mischung noch einen stickstoffreicheren Gemengteil.

Experimenteller Teil.

Nitro-glyoxim, $\text{HO.N:CH.C(:N.OH).NO}_2$.

Wenn man sicher sein will, diesen Körper in einigermaßen befriedigender Ausbeute und in reinem Zustand zu erhalten, befolge man nachstehende, auf Grund vieler Vorversuche ausgearbeitete Vorschrift:

2 g gepulvertes Glyoxim werden in einem Scheidetrichter mit 10 ccm Wasser und 30—35 ccm reinem, über Natrium destilliertem Äther bis zur Auflösung des Oxims geschüttelt und die 14—15° warme Lösung im Verlauf von 10 Minuten allmählich mit 5 g konzentrierter Salpetersäure ¹⁾ ($D = 1.4—1.41$) unter fortwährendem Schütteln versetzt; man kühlt derart mit fließendem Wasser, daß sich die (durch ein in die Lösung gesenktes Thermometer kontrollierte) Temperatur auf 16—20° hält. Zum Schluß färbt sich die ätherische Schicht hellgelb. Man läßt noch unter häufigem Umschütteln 1 Stunde 20 Minuten bei 14—15° stehen — die Färbung wird allmählich in-

¹⁾ Über die Beschaffenheit derselben vergl. den allgemeinen Teil S. 2742.

tensiver, blaßt aber nachher wieder ab —, trennt die Schichten, wäscht die ätherische 5-mal mit je 10 ccm Wasser und trocknet sie mit 5 g »geschmolzenem« Chlorcalcium. Nach einer halben Stunde wird die klare, in einer flachen Glasschale befindliche Lösung sehr rasch in einem scharf getrockneten Luftstrom oder im Vakuum über Schwefelsäure (im Schwimmexsiccator¹⁾) auf 5—6 ccm eingeeengt und durch Zusatz von Gasolin gefällt; bisweilen war es ratsam, von diesem zunächst nur wenig anzuwenden, einige bräunlichgelbe Flocken zu filtrieren und nun erst die Hauptmenge hinzuzugießen. Das nach viertelstündigem Stehen bei 0° filtrierte und mit Gasolin gewaschene Nitro-glyoxim ist wohlkrystallisiert, fast weiß und zersetzt sich unter lebhaftem Aufschäumen bei 108° (Vorbad 95°). Ausbeute 1.4—1.65 g. Zur Erzielung dieses Resultats ist es notwendig, die ätherische Lösung möglichst von jeder Spur Salpetersäure (und wohl auch Wasser) zu befreien, widrigenfalls ein schwer krystallisierendes und leicht zersetzliches Präparat in unbefriedigender Ausbeute erhalten wird.

Zum Zweck der Analyse wird das fast reine Rohprodukt in kleinen Mengen aus sehr wenig heißem Wasser umkrystallisiert oder — noch besser — in der gerade nötigen Menge trockenem Äther gelöst, mit soviel Gasolin versetzt, daß eine Trübung entsteht und nach dem Filtrieren mit überschüssigem Gasolin vollständig zur Abscheidung gebracht. Man kann auch die konzentrierte Acetonlösung mit Chloroform fällen.

Der Aufschäumungspunkt der so erhaltenen weißen, seideglänzenden Nadeln liegt konstant²⁾ bei 111°, ist aber in hohem Grade von äußeren Umständen (Erhitzungstempo, Weite des Röhrchens, Kompaktheit) abhängig; so daß er niedriger (z. B. 105°), aber auch erheblich höher (z. B. 116° [Vorbad 106°]) gefunden werden kann.

Wenige Augenblicke nach dem ersten Aufschäumen folgt ein zweites, noch heftigeres und von lebhafter Gasentwicklung begleitetes. Wenn das Röhrchen nach der ersten Zersetzung sofort herausgenommen wird, scheint sein Inhalt wieder zu erstarren. Im Glühröhrchen erhitzt, verpufft Nitro-glyoxim heftig unter Entwicklung weißer Rauchwolken und eines stechenden, an Formaldehyd erinnernden Geruchs.

0.1497 g Sbst.: 0.0998 g CO₂, 0.0336 g H₂O. — 0.1745 g Sbst.: 0.1136 g CO₂, 0.0384 g H₂O. — 0.1049 g Sbst.: 30 ccm N (17.5°, 711 mm). — 0.089 g Sbst.: 25.4 ccm N (18°, 722 mm). — 0.0974 g Sbst.: 28 ccm N (18°, 720 mm).

¹⁾ W. Steinkopf, B. 41, 1048 [1908].

²⁾ Sowohl das aus Wasser krystallisierte, wie die fraktioniert aus Äther mit Gasolin gefällten Präparate zeigten im gleichen Bad den nämlichen Aufschäumungspunkt. — Sämtliche Schmelzpunkte beziehen sich, wenn nichts Besonderes angegeben ist, auf Zinckesche (»abgekürzte«) Thermometer.

$C_2H_3N_3O_4$. Ber. C 18.05, H 2.26, N 31.58.
Gef. » 18.18, 17.86, » 2.49, 2.44, » 30.94, 31.25, 31.36.

Nitro-glyoxim löst sich mit stark saurer Reaktion leicht in kaltem, äußerst leicht in kochendem Wasser, sehr leicht in Äther und Aceton, gar nicht in Chloroform oder gar Petroläther und sehr schwer in kaltem, etwas leichter in kochendem Benzol. Alkohol nimmt es bei Zimmertemperatur leicht, sehr viel schwerer bei 0° auf, so daß es aus konzentrierter Lösung bei hinreichender Abkühlung reichlich kristallisiert.

Es schmeckt nicht süß wie Äthylnitrolsäure, sondern etwas sauer und brennend.

Trocken und rein hält sich Nitroglyoxim längere Zeit, jedenfalls viele Monate lang, unverändert; feucht oder in nicht ganz reinem Zustand wird es nach einiger Zeit gelb, etwas klebrig und nimmt einen stechenden, an Formaldehyd erinnernden Geruch an. Seine wäßrige Lösung nimmt bei längerem Stehen den Geruch nach Blausäure an und zersetzt sich beim Erwärmen rasch unter Bildung von Blausäure und Entwicklung eines formaldehyd-ähnlichen Geruchs in später zu besprechender Weise.

Ätzalkalien, Soda und Ammoniak bringen in der konzentrierten Lösung des Nitroglyoxims eine rote, beim Ansäuern verschwindende und beim Alkalisieren zurückkehrende Farbe hervor, die im Verlauf einiger Minuten je nach der Konzentration zu mehr oder minder intensivem Gelb verblaßt¹⁾; beim Erhitzen der alkalischen Lösung geht die rote Farbe schon in 15—20 Sekunden unter Entwicklung von Gas in schwaches Citronengelb über, indem sich zugleich deutlicher Blausäure-Geruch bemerkbar macht. Die erwähnte Reaktion, die bei geringerer Konzentration naturgemäß erheblich schwächer ist, eignet sich zum Nachweis kleiner Mengen Nitroglyoxim.

Bei gelindem Erwärmen mit Phenol und Schwefelsäure und nachherigem Verdünnen mit Wasser entsteht eine schwach rosa gefärbte Lösung, die beim Alkalisieren (wenn auch nicht sehr intensiv) grün wird — Liebermannsche Reaktion, aber nicht typisch.

Eisenchlorid ruft in der wäßrigen Lösung des Nitroglyoxims eine rote, nach wenigen Minuten (beim Erwärmen sofort) an Stärke zunehmende und beim Schütteln mit Äther nicht in diesen übergehende Färbung hervor. Empfindliche Reaktion.

¹⁾ Vielleicht, weil sich leukonitrolsaure Salze bilden (?), s. Graul und Hantzsch, B. 31, 2854 [1898].

Dampft man die Lösung des Nitroglyoxims in konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so entsteht Oxalsäure.

Salze des Nitroglyoxims.

Übergießt man Nitroglyoxim mit stark konzentriertem und auf 0° abgekühltem¹⁾ Ammoniak ($D = 0.888$), so verwandelt es sich in ein glänzend scharlachrotes Krystallpulver des Ammoniumsalzes. Verdünntes Ammoniak löst es leicht mit roter, beim Stehen bald verblassender Farbe.

Kaliumsalz, $C_2H_2KN_3O_4$. Krystallisiert in terrakottafarbigem (bräunlich hellroten) Nadeln aus (1.229 g), wenn absolut-alkoholische Lösungen von (1 g) Nitroglyoxim und (0.42 g) reinem Kaliumhydroxyd vermischt werden. Das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde, da es beim Erhitzen explodiert, zum Zweck der Analyse in einem gewogenen Porzellantiegel mit etwas Wasser 6 Stunden und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure weitere 20 Stunden stehen gelassen; nach dieser Zeit hat es sich fast vollständig unter Gasentwicklung zersetzt. Man dampft allmählich auf dem Wasserbade zur Trockne und raucht den Rückstand mehrere Male vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz ab.

0.1923 g Sbst.: 0.0985 g K_2SO_4 , 0.0441 g K. — 0.4096 g Sbst.: 0.207 g K_2SO_4 , 0.0929 g K.

$C_2H_2KN_3O_4$. Ber. K 22.77. Gef K 22.93, 22.70.

Stundenlang dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, verändert das reine Salz sein Aussehen nicht²⁾.

Silbersalz, $C_2H_2AgN_3O_4 + H_2O$. Fällt nach wenigen Augenblicken — aus verdünnterer Lösung erst nach kurzem Stehen oder beim Reiben — in ponceauroten, schnell zu Boden sinkenden Nadeln aus, wenn der Lösung von 1 g Nitroglyoxim in 15 ccm Wasser diejenige von 1.3 g Silbernitrat hinzugefügt wird; neutralisiert man das Filtrat mit der nahezu berechneten Menge reiner Kalilauge, so entsteht eine abermalige, reichliche Fällung von gleicher Zusammensetzung.

Das Salz verpufft beim Erwärmen, ist aber weniger explosiv als das Kalium- oder Bleisalz. Es wurde nach der Volhard-Thieleschen Methode analysiert, nachdem es im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war.

Analyse der ersten Fällung von W. Meister.

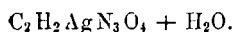
0.2134 g Sbst.: 0.0898 g Ag. — 0.1203 g Sbst.: 0.043 g CO_2 , 0.0193 g H_2O . — 0.0966 g Sbst.: 14.3 ccm N (16°, 729 mm).

Analyse der zweiten Fällung von U. Suzuki.

0.2726 g Sbst.: 0.1145 g Ag. — 0.1201 g Sbst.: 0.04 g CO_2 , 0.0235 g H_2O . — 0.0922 g Sbst.: 13.9 ccm N (22°, 724 mm).

¹⁾ Ohne diese Vorsichtsmaßregel tritt so starke Reaktion ein, daß das Salz aufzischt und sich teilweise zersetzt.

²⁾ Vergl. Graul und Hantzsch (B. 31, 2854 [1898]).



Ber. C 9.3, H 1.55, N 16.28, Ag 41.86.
 Gef. » 9.75, 9.10, » 1.77, 2.1, » 16.51, 16.25, » 42.08, 42.00.

Das Präparat wurde so häufig analysiert, weil Silbersalze in der Regel kein Krystallwasser enthalten.

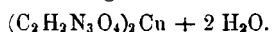
Beim Kochen des Salzes mit Wasser entsteht eine (fast) farblose Lösung, die nach wenigen Minuten einen formaldehyd-ähnlichen Geruch annimmt.

Im luftverdünnten Raum bei 50–60° getrocknet, zersetzt sich das Salz allmählich, wie die dauernde Gewichtsabnahme und die Verminderung seines Stickstoffgehalts zeigt.

Kupfersalz, $(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_4)_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$. Vermischt man die Lösung von 1 g Nitro-glyoxim in 20 g Wasser mit einer wäßrigen, sehr konzentrierten Kupferacetatlösung, bis keine Fällung mehr entsteht, so färbt sie sich im ersten Moment grünstichig-dunkelbraun und bleibt klar, nach wenigen Augenblicken aber erfüllt sie sich mit flimmernden, dunkelgrünen, fast schwarzen Nadeln von starkem Stahlglanz, die größtenteils zu Boden sinken (1.09 g). Nach einer Stunde wird abgesaugt, gründlich ausgewaschen, zwischen Fließpapier gepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Zum Zweck der Kupferbestimmung dampft man die im Porzellantiegel mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure durchfeuchtete Substanz sehr vorsichtig auf dem Wasserbade ein und glüht den Rückstand.

0.1938 g Sbst.: 0.0943 g CO_2 , 0.0409 g H_2O . — 0.0979 g Sbst.: 20.8 ccm N (20.5°, 716 mm). — 0.1962 g Sbst.: 41.2 ccm N (21°, 715 mm). — 0.213 g Sbst.: 0.0464 g CuO. — 0.2585 g Sbst.: 0.0555 g CuO.



Ber. C 13.2, H 2.2, N 23.14, Cu 17.40.
 Gef. » 13.27, » 2.34, » 22.81, 22.6, » 17.40, 17.14.

Bei 50–60° im Vakuumexsiccator getrocknet, zersetzt sich das Salz allmählich unter andauernder Gewichtsabnahme. Eine direkte Krystallwasser-Bestimmung ließ sich daher ebensowenig wie beim Silbersalz ausführen. Übrigens zersetzen sich auch die anderen von uns analysierten Salze (diejenigen des Kaliums, Silbers, Bleis, Hydrazins) bei wochenlangem Aufbewahren schon bei Zimmertemperatur, wie die langsame Gewichtsverminderung erkennen läßt.

Ist die wäßrige Lösung des Nitro-glyoxims sehr verdünnt, so färbt sie sich auf Zusatz der Kupferacetatlösung nur grün; bei mäßiger Konzentration erscheinen die charakteristischen Nadeln erst nach einigem Stehen.

Da sie nicht untersucht wurden, können wir nicht mit Bestimmtheit behaupten, daß sie ein Salz des Nitroglyoxims sind; möglicherweise spielen bei ihrer Entstehung die (oxydierend wirkenden (?)) Cupriionen eine Rolle.

Bleisalz, $(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_4) \cdot \text{Pb} \cdot \text{O} \cdot \text{Pb} \cdot (\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_4)$. Scheidet sich aus der wäßrigen Nitroglyoximlösung (1 g in 20 g Wasser) beim Hinzufügen von Bleiacetat fast augenblicklich als dicker, eigelber Niederschlag aus, der nach halbstündigem Stehen abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und im

Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, 0,88 g wiegt. Das trockne Salz explodiert beim Erhitzen; daher wurde es für die Analyse mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt (Gasentwicklung), mehrere Stunden sich selbst überlassen, ganz langsam auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und vorsichtig bis zur Gewichtskonstanz mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht.

0,205 g Sbst.: 0,186 g PbSO_4 . — 0,178 g Sbst.: 0,1563 g PbSO_4 .
($\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_4$)₂Pb, PbO. Ber. Pb 59,66. Gef. Pb 61,98¹⁾, 59,77.

Demnach ist das Salz basisch.

Es eignet sich zum Nachweis kleiner Mengen Nitro-glyoxim. Charakteristisch ist, daß die Flüssigkeit, in der die eigelbe Fällung entsteht, bei 3 - 4 Minuten langem Kochen fast farblos und nahezu klar wird. (Versuch in ganz kleinen Reagensglas.)

Hydrazinsalz, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_4(\text{NH}_3.\text{NH}_2)$. Fällt als hellziegelroter, kristallinischer Niederschlag aus, wenn man die Lösung von 1 g Nitroglyoxim in 15 cem 96-prozentigem Alkohol unter Umrühren mit 0,8 g einer wäßrigen, 50-prozentigen Hydrazin-hydrat-Lösung vermischt (1 : 1 Mol.). Das nach halbstündigem Stehen abgesaugte und mit Alkohol nachgewaschene Salz wiegt 1,25 g. Bei raschem Erhitzen (Vorbild etwa 88°) schäumt es bei 95° unter schwacher Verpuffung auf; doch hängt der Zersetzungspunkt sehr von der Erhitzungsart, Weite des Röhrchens usw. ab, so daß er bei langsamerem Heizen beispielsweise schon bei 86° gefunden werden kann.

Wasser nimmt das Salz leicht mit orangeroter, nach kurzem Stehen schließlich bis zu hellem Gelb verblassender Farbe auf; beim Erwärmen geht die Farbe in wenig Augenblicken unter Gasentwicklung in schwaches Citronengelb über. Chloroform und Äther lösen gar nicht, auch Aceton kaum merkbar; schüttelt man es aber mit letzterem, so entsteht sehr rasch eine klare, farblose Lösung, die sich bei Zusatz von alkalisierendem Wasser rot färbt, aber innerhalb weniger Minuten — schneller beim Erwärmen — zu bräunlichem Gelb und schließlich zu hellem Citronengelb verblaßt. Auch wenn man zur alkoholischen Suspension des Salzes Aceton hinzufügt, tritt in wenigen Augenblicken Lösung unter vollständiger Entfärbung ein.

Es macht den Eindruck, als ob diese, von uns nicht näher untersuchten Erscheinungen durch die Dissoziation des Hydrazinsalzes in Nitroglyoxim und Hydrazin bedingt sind, wiewohl letzteres mit Aceton in bekannter Weise reagiert.

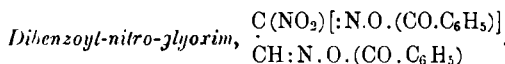
Alkohol nimmt das rote Hydrazinsalz in der Kälte kaum merkbar, beim Erwärmen aber rasch unter Bildung einer farblosen Lösung auf, die sich, mit dem etwa zweifachen Volumen alkalisierendem Wassers versetzt, bräunlich gelb färbt und nach einigen Minuten etwas aufzuhellen scheint; aber auch beim Erhitzen verblaßt sie nicht zu so schwachem Citronengelb, wie die mit etwas Ätzlauge versetzte, wäßrige Lösung des Nitroglyoxims.

0,1298 g Sbst.: 0,0699 g CO_2 , 0,0519 g H_2O . — 0,1126 g Sbst.: 0,06 g CO_2 , 0,046 g H_2O . — 0,1105 g Sbst.: 42,7 cem N (18°, 730 mm). — 0,0915 g Sbst.: 35 cem N (18°, 729 mm).

¹⁾ Bei dieser Analyse ist wahrscheinlich ein grober Irrtum vorgekommen.

$C_2H_3N_3O_4, NH_2.NH_2$. Ber. C 14.55, H 4.24, N 42.42.
 Gef. » 14.68, 14.53, » 4.52, 4.54, » 42.83, 42.33.

Wenn man die Acetonlösung des Hydrazinsalzes wenige Minuten kocht und das Lösungsmittel möglichst rasch im trocknen Luftstrom fast ganz verdunsten läßt, scheiden sich weiße Nadeln aus, die — auf Ton von der Mutterlauge befreit — bei etwa 85° schmelzen. Löst man sie in ganz wenig Äther und gibt zum Filtrat etwa das doppelte Volumen Gasolin, so krystallisieren feine, farblose Nadeln aus, die bei 92° (Vorbad 75°) aufschäumen. Dieser Zersetzungspunkt ist, wie beim Nitroglyoxim, sehr von der Erhitzungsart und anderen Umständen abhängig. Die von uns nicht näher untersuchte Substanz ist dem Nitroglyoxim in vieler Beziehung sehr ähnlich, z. B. im Verhalten gegen Bleiacetat, Silbernitrat, Eisenchlorid, ist aber wesentlich anders zusammengesetzt. Gehalt an C 30.6—31.3, an H 4.8—6, an N 29.3—30. Diese Zahlen, sowie die ganzen Bemerkungen über den kaum untersuchten und vielleicht nicht einmal einheitlichen Körper können nur mit Vorbehalt gegeben werden.



Die Lösung von 1 g Nitroglyoxim in etwa 30 ccm Wasser wird langsam und unter Umrühren bei 0° zuerst mit 1.05 g Benzoylchlorid¹⁾ und dann tropfenweise mit Kalilauge versetzt, bis sie alkalisch bleibt. Der weiße Niederschlag (0.4 g) wird durch Krystallisation aus kochendem Alkohol oder Benzol leicht rein erhalten. Weiße, glänzende Nadeln, kaum in Wasser, sehr wenig in kaltem und schwer in kochendem Alkohol und ziemlich leicht in siedendem Benzol löslich. Schmelz- — oder besser gesagt — Aufschäumungspunkt 151.5° (Vorbad 130°).

0.1866 g Sbst.: 0.3826 g CO₂, 0.06 g H₂O. — 0.1405 g Sbst.: 0.2896 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.063 g Sbst.: 7.3 ccm N (20°, 723 mm). — 0.579 g Sbst.: 6.7 ccm N (22°, 723 mm).

$C_{16}H_{11}N_3O_6$. Ber. C 56.30, H 3.23, N 12.35.
 Gef. » 56.23, 56.22, » 3.57, 3.44, » 12.59, 12.43.

Einwirkung von heißem Wasser auf Nitro-glyoxim.

Die Lösung von 6 g Nitroglyoxim in 20 ccm Wasser wird langsam in der Weise abdestilliert, daß die Konzentration durch nachtropfendes Wasser dauernd konstant erhalten wird. Unter lebhafter Gasentwicklung geht ein im Kondenswasser C zu Boden sinkendes, schwach grünstichig gelbes, bei sehr kleinem Versuchsmaßstab farbloses Öl über. Man kocht, bis die saure Reaktion in dem äußerst stechend (formaldehyd-ähnlich) und nach Blausäure riechenden Destillat verschwunden ist.

¹⁾ Irrtümlicherweise wurde soviel statt 2.1 g genommen.

Im Rückstand befinden sich *Ammoniak* und *Oxalsäure*. Man fügt Natriumacetat und Chlorcalcium hinzu, erwärmt einige Zeit und sammelt den weißen, krystallinischen Niederschlag von Calciumoxalat (0.5412 g = 4.46 %) auf einem Hartfilter.

0.1667 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.0923 g Calciumcarbonat.

$\text{CaC}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ca 21.98. Gef. Ca 22.14.

Die Oxalsäure wurde überdies mittels konzentrierter Schwefelsäure, als Phenylhydrazinsalz (Schmp.¹⁾ 184°, Vorbad 165°) und durch die Diphenylamin-Reaktion nachgewiesen.

Das mit Wasser übergegangene Öl, dessen täuschend an Formaldehyd erinnernder Geruch vielleicht auf die Anwesenheit von monomolarem²⁾ Glyoxal zurückzuführen ist, kann leicht durch ein Naßfilter abgetrennt worden; leider war eine eingehende Untersuchung wegen der unzureichenden Menge nicht möglich. Es rötet Lackmus, reagiert nicht merkbar mit Phenylhydrazin oder dessen *para*-Nitroderivat und reduziert weder ammoniakalisches Silbernitrat, noch Fehlings Lösung. Natronlauge löst es mit tieferer Farbe und bringt zugleich den stechenden Geruch zum Verschwinden; säuert man die alkalische Flüssigkeit an, so entrötet sie sich, und der erwähnte Geruch tritt nicht wieder auf; beim Wiederkalisieren kehrt die rote Farbe zurück. Ob Dinitroformoxim³⁾, $(\text{NO}_2)_2\text{C}:\text{N}:\text{OH}$ (?), [vorlag, konnte bedauerlicherweise nicht festgestellt werden. Nach dreiwöchentlichem Stehen unter Wasser hatte sich das Öl zum Teil in weiße Krystallflocken (Schmelzpunkt ganz unscharf bei etwa 105°, nicht auf Konstanz geprüft) verwandelt; das Filtrat roch stark nach Blausäure. Die Krystallflocken sind schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Natronlauge; beim Ansäuern der alkalischen Lösung ist starker Blausäure-Geruch bemerkbar.

¹⁾ Richtiger: Aufschäumungspunkt; dieser ist sehr von äußeren Umständen, z. B. Heizgeschwindigkeit, abhängig, daher er auch niedriger (z. B. bei 181°) gefunden werden kann. Das Phenylhydrazin-oxalat ist zum Nachweis von Oxalsäure oder Phenylhydrazin verwendbar. Es krystallisiert in atlasglänzenden, naphthalin-ähnlichen Blättern und ist in Wasser und Alkohol in der Hitze ziemlich schwer, in der Kälte sehr schwer löslich.

²⁾ Harries und Tenne, B. 40, 165, 167 [1907].

³⁾ $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{N}:\text{OH} \end{array} + \text{HNO}_3 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{N}:\text{OH} \end{array} + \text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{N}:\text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$. Man könnte auch an



usw. denken (vergl. Wieland und Semper, Benznitrosäure, B. 39, 2523 [1906]).

39, 2523 [1906].

Vielleicht enthält das Destillat auch geringe Mengen der leicht löslichen Cyan-methylnitrosäure¹⁾, $\text{NC}\cdot\text{C}\begin{matrix} \leftarrow \text{N}\cdot\text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$, selbstredend sehr wenig, da diese leicht zersetzlich ist.

Im Kondenswasser findet sich *Ameisensäure*, deren Trennung von allfällig vorhandener Essigsäure folgendermaßen bewerkstelligt wurde:

Wir erwärmten nach und nach mit gepulvertem Bleioxyd, bis die saure Reaktion verschwunden oder durch eine ganz schwach alkalische ersetzt war (daher ein kleiner Teil zurückzubehalten ist, um etwa überschüssiges Bleioxyd neutralisieren zu können), dampften bei gelinder Wärme zur Trockne ein und zogen den gepulverten Rückstand mit kaltem Alkohol aus; dabei ging nur äußerst wenig Bleiformiat in Lösung. Der Filterinhalt (0.888 g) entwickelte beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd und ergab beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein saures Destillat, das Silbernitratpapier in der Hitze schwärzte und Sublimat zu Calomel, sowie Mercurinitrat zu Quecksilber reduzierte.

Analyse des aus heißem Wasser umkrystallisierten und beim Erkalten der Lösung in glänzend weißen Nadeln erscheinenden Salzes:

0.3264 g Subst.: 0.332 g PbSO_4 .

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{Pb}$. Ber. Pb 69.63. Gef. Pb 69.52.

Jene 0.888 g bestanden also im wesentlichen aus Bleiformiat.

So wenig wie Essigsäure ließ sich Glyoxalsäure — weder im Kondensat noch im Destillationsrückstand des Nitroglyoxims — nachweisen, auch nicht mit dem von Döbner empfohlenen Aminoguanidin-acetat.

Das Kondenswasser C enthält ferner Blausäure (Geruch und Berlinerblau-Reaktion) und eine Substanz, die auf Zusatz von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin nach wenigen Minuten in Form orangebrauner, bei etwa 65–68° unter Aufschäumen schmelzender Krystallflocken ausfällt und wegen Substanzmangel nicht untersucht werden konnte.

Hydroxylamin war weder im Rückstand, noch in C nachweisbar. Daß es vorübergehend entsteht, läßt sich gleichwohl feststellen, wenn man die wäßrige Nitroglyoxim-Lösung nur kurz erwärmt, sofort verdünnte Schwefelsäure und dann überschüssiges Natriumacetat und einen Tropfen Benzoylchlorid zufügt; schüttelt man bis zum Verschwinden des Geruchs und setzt zum Filtrat einen Tropfen Eisenchlorid und etwas Salzsäure hinzu, so tritt die violette Farbe der Benzhydroxamsäure schwach, aber deutlich hervor²⁾.

Untersuchung der Gase. Die beim Erwärmen der wäßrigen Nitroglyoxim-Lösung sich entwickelnden Gase enthalten Stickstoff, Stickoxydul, Kohlendioxyd und geringe Mengen von Stickoxyd. (Schwach

¹⁾ Steinkopf, J. pr. [2] 81, 209 [1910].

²⁾ Bamberger, B. 32, 1805 [1899].

rotbraune Färbung bei Luftzutritt.) Abwesenheit von Sauerstoff wurde mit alkalischer Pyrogalllösung festgestellt. Das Verhalten des zuvor von Kohlendioxyd befreiten Gasgemisches gegen einen glimmenden Span, sowie seine erhebliche Absorbierbarkeit durch Alkohol (es wurden etwa 50 % verschluckt) bewies die Gegenwart von Stickoxydul. Kohlensäure wurde mittels Barytwasser nachgewiesen.

Zu ihrer quantitativen Bestimmung leiteten wir 20—30 Minuten lang kohlensäurefreie Luft durch die wäßrige, konzentrierte Nitroglyoxim-Lösung, die sich in einem (mit schräg aufrecht gestelltem Wasserkühler abgeschlossenen) Erlenmeyer-Kolben befand; nach Entfernung der Kohlensäure wurde ein gewogener Kaliapparat vorgeschaltet, den die zuvor mit konzentrierter Schwefelsäure und Chlorcalcium gereinigten Gase durchströmten; dann wurde die Lösung langsam erhitzt. Die Absorptionslauge war mit Stickoxydul gesättigt, da sich dieses Gas merkbar in Ätzlauge löst.

0.16 g Nitroglyoxim: 0.0274 g CO_2 = 17 % des Nitroglyoxims.

Zur Analyse der übrigen Gase wurde durch die wäßrige Nitroglyoxim-Lösung Kohlensäure bis zur vollständigen Entfernung der Luft geleitet, dann allmählich erhitzt und die Gase in einem Azotometer über (mit Stickoxydul gesättigter) Kalilauge aufgefangen; im übrigen entsprach die Apparatur derjenigen des ersten Versuchs:

0.109 g Nitroglyoxim gaben 19.6 ccm Gas (22°, 723 mm).

0.1087 g » » 19.2 » » (17°, 719 »).

Das Gas wurde nun in einer vollständig entlüfteten Verbrennungsröhre über glühende Kupferspiralen geleitet und in einem zweiten Azotometer gesammelt; dabei trat, wie bei einem Gemisch von Stickstoff und Stickoxydul zu erwarten war, keine Volumenänderung ein; die rote Spirale schwärzte sich deutlich. Schließlich wurde das Gas in einer Hempelschen Explosionspipette mit Wasserstoffgas verbrannt.

19.6 ccm Gas (22°, 723 mm) aus 0.109 g Nitroglyoxim enthielten 15.7 ccm N_2O = 0.02685 g = 24.63 %, 3.9 ccm N_2 = 0.00425 g = 3.9 %.

In dem über der Lauge gesammelten Gas ließ sich Stickoxyd — anscheinend wenig — mit Ferrosulfat (Bräunung) nachweisen, weshalb obige Zahlen nicht ganz korrekt sind.

Als Zersetzungsprodukte der wäßrigen Nitroglyoxim-Lösung wurden also gefunden:

Stickoxydul	24.63 %	Ameisensäure	4.53 %
Stickstoff	3.9 »	Oxalsäure	4.46 »
Stickoxyd		Flüchtige, ölige Säure	
Kohlendioxyd	17 »	Aldehydartige Substanz	
Blausäure		Hydroxylamin	
		Ammoniak	

Diesen Zahlen kommt nur ganz approximative Bedeutung zu, da sie nicht alle im gleichen Versuch erhalten worden sind.

Überführung der Methazonsäure in Nitro-glyoxim.

(Von E. Bamberger und Jul. Potschiwauscheg [1912]).

Die Methazonsäure wurde nach W. Meisters¹⁾, von W. Steinkopf²⁾ noch etwas vervollkommneter Methode dargestellt. Das Kaliumsalz fällt als ganz schwach rosa gefärbtes Krystallpulver aus, wenn man zur konzentriert-alkoholischen, nötigenfalls von wenig Kochsalz abfiltrierten Lösung der Säure (11.6 g) unter Eiswasserkühlung eine konzentriert-alkoholische Lösung von 6.5 g Kaliumhydroxyd gibt. Gewicht nach dem Auswaschen mit Alkohol 12 g.

Wir versetzten die konzentrierte Lösung des Salzes (6 g) mit einer ebenfalls konzentrierten Natriumnitritlösung (3 g) und ließen unter dauerndem Schütteln langsam doppeltnormale Schwefelsäure bei 0—4° hinzutropfen, bis die anfangs dunkelorange Farbe in helles Gelb umgeschlagen war und sich diese Nuance bei weiterem Zusatz nicht mehr änderte. Auch bei vorsichtiger Arbeitsweise läßt sich die Entwicklung geringer Mengen salpetriger Säure (mittels eingehängten Jodkalium-Stärke-Papiers nachweisbar) nicht vermeiden. Man fügt Kochsalz hinzu, äthert sogleich mehrere Male aus, wäscht den ätherischen Auszug fünfmal mit gesättigter Kochsalzlösung, trocknet das Extrakt eine Stunde mit geschmolzenem Chlorcalcium und verdunstet (innerhalb etwa 2 Stunden) den Äther in einer flachen, im »Schwimmexsiccator«³⁾ befindlichen Porzellanschale über konzentrierter Schwefelsäure; der Exsiccator ist dauernd mit der Saugpumpe verbunden. Die bis auf etwa 5 ccm eingeeengte Lösung wird mit Gasolin versetzt und die dadurch abgeschiedenen, schwach gelblichen Nadeln nach halbstündigem Stehen bei 0° von der Mutterlauge abgegossen und mit Gasolin nachgewaschen. Sie wiegen, nachdem sie zur Entfernung von Ölsuren auf Ton gestrichen sind, 2 g, schäumen bei 105° (Vorbild 90°) auf und sind fast reines Nitroglyoxim. Das Decantat liefert bei freiwilliger Verdunstung an der Luft nochmals 1 g von gleichem Reinheitsgrad. Durch Auflösen in ganz wenig Aceton und Zusatz von Chloroform wird das Präparat völlig rein erhalten. Glänzende farblose Nadeln vom »doppelten« Aufschäumungspunkt 111° (Vorbild 98°).

Es erwies sich bei direktem Vergleich in sämtlichen Beziehungen identisch mit dem aus Salpetersäure und Glyoxim dargestellten Nitroglyoxim.

Auf andere Reaktionsprodukte wurde nicht gefahndet.

¹⁾ B. 40, 3435 [1907]. ²⁾ B. 42, 2031 [1909].

³⁾ S. Anfang des experimentellen Teils S. 2746 Anm. 1.

Ulpianis » $C_2H_3N_3O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ « aus Glyoxim und Stickstoffdioxid.

(Von E. Bamberger und Marie Finkelstein [1912]).

Das von Ulpiani frisch für uns dargestellte Präparat (gegen 3 g) war bei seiner Ankunft in Zürich (1. Juli 1912) im wesentlichen noch unversehrt. Es war durchgehends hart und schön krystallisiert; nur die schwach bräunlich gelbe Farbe und der etwas stechende Geruch deuteten auf geringe Zersetzung.

Wir digerierten das fein zerriebene Präparat unmittelbar nach Empfang mit etwa 20—25 ccm Aceton, wobei — nach dem Auswaschen mit dem gleichen Lösungsmittel — 0.45 g fast farblose Krystalle von Schmp. 168—169° (unkorr.) zurückblieben. (Filtrat = L.) Sie entwickelten bei oder gleich nach dem Schmelzen nur wenige Gasblasen. Eine kleine, in wenig Wasser gelöste Probe färbte sich mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge schwach citronengelb — ein Zeichen, daß nicht viel Nitroglyoxim beigemischt war. Durch einmaliges Umlösen der Gesamtmenge aus kochendem Wasser erhielten wir glänzend weiße, unzersetzt sublimierende Nadeln, die sich ohne Gasentwicklung bei 178.5—179° verflüssigten und auch bei weiterem Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol diesen Schmelzpunkt beibehielten. Ihre wäßrige Lösung wird durch Ätzlaugen nicht gefärbt und zersetzt sich beim Kochen mit etwas verdünnter Schwefelsäure, ohne daß Färbung oder Geruch bemerkbar wird, unter Abspaltung von Hydroxylamin, das an der Wirkung auf Fehlings und Bambergers Reagens¹⁾ erkannt wurde. Die Nadeln sind demnach *reines Glyoxim*; eine Beimischung von diesem änderte den Schmelzpunkt nicht.

Wir benützen die Gelegenheit zum Hinweis auf die, wie es scheint, unbekanntete Tatsache, daß eine ziemlich konzentrierte, wäßrige Glyoximlösung beim Hinzufügen von gesättigtem Kupferacetat sofort tief dunkelbraune, voluminöse Flocken abscheidet; bei stärkerer Verdünnung tritt anfangs nur eine braune Farbe und erst nach einigem Stehen der Niederschlag auf, der unter diesen Umständen in eigentümlich gallertiger Form erscheint. Diese zum Nachweis von Glyoxim²⁾ geeignete Reaktion zeigte auch das aus Ulpianis Originalpräparat herausgearbeitete Glyoxim.

¹⁾ S. Note 2 S. 2753.

²⁾ Die tiefe Farbe läßt vermuten, daß es sich um ein Oxydationsprodukt (Cu-Salz von $\begin{matrix} C:N.OH \\ \vdots \\ C:N.OH \end{matrix} ?$) handelt. Die Reaktion verdiente nähere Untersuchung. Wir fanden auch, daß alkoholische Glyoximlösungen auf Zusatz von alkoholischem Kali oder Hydrazin die entsprechenden Salze in Form glänzender, farbloser Nadeln abscheiden.

Die nach dem Absaugen des letzteren hinterbleibende Acetonlösung L wurde stufenweise mit Chloroform gefällt (Filtrat = F); alle drei Fraktionen — nur die erste im Gewicht von etwa 0.15 g war teilweise klebrig und eigelb gefärbt — erwiesen sich durch den Schmelzpunkt von 168—169° bezw. 172° (unscharf, unkor.) als Gemische von Glyoxim und etwas Nitroglyoxim (Gelbfärbung der wäßrigen Lösungen bei Zusatz von Ätzlauge). Nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Wasser stellten die zwei letzten Fraktionen (0.17 g) *reines Glyoxim* vom konstanten Schmp. 178.5—179° dar; es schmolz ohne Gasentwicklung und blieb farblos auf Zusatz von Natronlauge. Die Mischung mit einem Kontrollpräparat zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Zum Überfluß wurde es noch durch eine Stickstoffbestimmung identifiziert.

Das Filtrat F hinterläßt bei freiwilliger Verdunstung geruchlose, schwach gelbliche Nadeln K (1.7 g), die bei 110—111° klar schmelzen und sich unmittelbar darauf unter Gasentwicklung zersetzen. Sie enthalten zweifellos noch etwas Glyoxim, bestehen aber größtenteils aus Nitro-glyoxim, denn sie zeigen alle diesen Körper kennzeichnenden Farbenreaktionen gegenüber Alkalien, Eisenchlorid, Bleiacetat usw. Beim Kochen der wäßrigen Lösung zersetzen sie sich, indem das früher (S. 2752) erwähnte farblose, leicht mit Dampf flüchtige Öl überdestilliert und der wiederholt erwähnte, an Formaldehyd erinnernde Geruch gleichzeitig mit dem nach Blausäure auftritt. Endlich geben sie die charakteristisch farbigen Fällungen mit alkoholischem Kali, alkoholischem Hydrazin und wäßrigem Bleiacetat, wenn ihre alkoholische bezw. wäßrige Lösung mit den betreffenden Reagenzien versetzt wird. Auch das eigenartige Verhalten des Hydrazinsalzes gegen Aceton (s. oben) tritt in typischer Weise ein.

Offenbar ist neben Glyoxim und Nitro-glyoxim ein weiterer Stoff in vermutlich sehr geringer Menge zugegen, denn die wäßrig-alkalische Lösung entfärbt sich beim Erwärmen zunächst nicht, sondern wird im Gegenteil ein wenig dunkler, um erst nachher stark abzublassen. Es handelte sich also noch darum, das Nitroglyoxim völlig rein darzustellen.

Zu diesem Zweck verrieben wir den uns noch zur Verfügung stehenden Rest von K mit 5—6 ccm Aceton unter Eiskühlung, saugten das Ungelöste — fast reines Glyoxim — (0.16 g, Schmp. 177—178°) ab und ließen das Filtrat an der Luft eindunsten. Der aus schwach gelblichen, glänzenden Nadeln bestehende Rückstand im Gewicht von 0.72 g (Aufschäumungspunkt 108° [Vorbad 95°]) wurde in Wasser gelöst, mit soviel wäßrigem Bleiacetat versetzt, bis die eigelbe Fällung sich nicht mehr vermehrte und diese nach halbstündigem Stehen abgesaugt; das lösliche Bleisalz des Glyoxims bleibt im Filtrat. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird in kalter verdünnter Salpetersäure gelöst, von winzigen Mengen rötlicher Flöckchen filtriert, wieder-

holt ausgeäthert, das Extrakt mit Wasser, dann mit Kochsalzlösung, zum Schluß wieder mit Wasser gewaschen, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, im Vakuum-Schwimmexsiccator¹⁾ über konzentrierter Schwefelsäure möglichst rasch bis auf ein geringes Volumen eingedunstet, mit Chloroform versetzt, die ausfallenden Krystalle abgesaugt und mit dem Fällungsmittel nachgewaschen.

So erhält man glänzende Nadeln von *reinem Nitro-glyoxim*: im gleichen Bad mit einem aus Methazonsäure dargestellten Präparat erhitzt, schäumen sie genau wie dieses bei 113° (Vorbäd 98°) mäßig, wenige Augenblicke später viel stärker und unter lebhafter Gasentwicklung auf und zeigen das Verhalten des Nitroglyoxims auch gegen Alkalien in typischer Weise. Der oben erwähnte Fremdkörper ist also beseitigt. Zum Zweck weiterer Identifizierung haben wir ferner das ponceaurote, in kochendem Wasser farblos lösliche Silbersalz und die äußerst charakteristischen, stahlgänzenden, schwarzgrünen Nadeln des Kupfersalzes dargestellt.

Daß Ulpiani und de Domenicis den »Schmelzpunkt« ihres $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bei 104°, also etwa ebenso fanden, als Suzuki und ich den Aufschäumungspunkt des reinen Nitro-glyoxims bei sehr langsamem Erhitzen, besagt nichts, da wir uns überzeugten, daß eine Beimischung von 30—40% Glyoxim (geschätzt) den Aufschäumungspunkt des Nitroglyoxims (111° [Vorbäd 96°]) nicht beeinflusst. Ulpiani und de Domenicis geben über die Heizgeschwindigkeit nichts an.

Sie erwähnen, daß ihr rotes Ammoniumsalz $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3, \text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bei Extraktion seiner wäßrigen Lösung mit Äther an letzteren eine Substanz abgibt, welche »sicher schon in der Säure selbst vorhanden war und sich nicht mit Ammoniak verband.« Sie krystallisierte leicht, besaß zu hohen Kohlenstoff- und zu niedrigen Stickstoffgehalt und »mußte die Ursache sein, warum bei den Analysen von $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ konstant mehr Kohlenstoff und weniger Stickstoff gefunden wurde.«

Obwohl außer der Löslichkeit in warmem Wasser und der Krystallisationsfähigkeit keine Eigenschaften angegeben werden, halten wir es für sehr wahrscheinlich, daß diese Substanz (vielleicht nicht ganz reines) Glyoxim war. Mit dieser Annahme stimmt Ulpianis und de Domenicis Analyse annähernd überein:

Gef. von Ulpiani und de Domenicis	Ber. für Glyoxim
C = 27.01	27.3
H = 4.11	4.5
N = 30.81	31.8

Zürich, Analyt.-chem. Labor. d. Eidgen. Techn. Hochschule.

¹⁾ S. experiment. Teil S. 2755.