

Daß die primären Nitrosamine neben den isomeren Diazohydraten als gesonderte Individuen bestehen, ist schließlich auch in der vorangehenden Arbeit gezeigt worden, wonach die Verbindung $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{OH}$ in ätherischer Lösung als Diazohydrat, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OH}$, selektiv, aber in Chloroform-Lösung als Nitrosamin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, nur allgemein absorbiert.

Die primären Nitrosamine existieren also als die den *anti*-Diazohydraten zugehörigen Pseudosäuren und sind von den Lehrbüchern mit Recht fortzuführen. Sie bilden auch tatsächlich das erste Beispiel, in welchem Strukturisomerie innerhalb eines rein anorganischen Komplexes (der Gruppe N_2OH) nachgewiesen worden ist.

Übrigens darf ich im Einverständnis mit Hrn. Bamberger erklären, daß er auf Grund der vorliegenden Arbeit an der Existenz der primären Aryl-nitrosamine jetzt nicht mehr zweifelt; ich füge auch auf seinen Wunsch hinzu, daß er von Hrn. Heller auf ein von Heller und Sourlis¹⁾ vor zwei Jahren beschriebenes komplizierteres Aryl-nitrosamin aufmerksam gemacht worden ist.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. J. Lifschitz, statue ich für die Ausführung der obigen Versuche meinen besten Dank ab.

394. Otto Mumm und Clemens Bergell: Über die freie Aceton-oxalsäure und ihre Abkömmlinge.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1912.)

Ogleich sich der Ester der Acetonoxalsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, nach Claisen und Stylos²⁾ durch Kondensation von Aceton und Oxalester mittels Natriumäthylat leicht in vorzüglicher Ausbeute erhalten läßt, kennt man die Säure selbst noch nicht. Versuche Claisens³⁾, den Ester durch Einwirkung von Alkali zu verseifen, lieferten anfänglich einen Stoff von der Bruttoformel $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$, der durch Zusammenlagerung eines Moleküls Ester mit einem Molekül Säure entstanden zu denken ist, dessen Konstitution aber noch nicht ganz feststeht. Später ist Claisen und Theobald⁴⁾ durch Abänderung der Bedingungen zwar die Verseifung zur Säure gelungen, sie

¹⁾ B. 43, 2581 [1910].

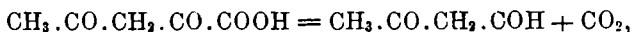
²⁾ B. 20, 2188 [1887].

³⁾ B. 22, 3271 [1889].

⁴⁾ Claisen, B. 22, 3271 [1889]; vergl. auch Claisen und Roosen, A. 278, 279 [1893].

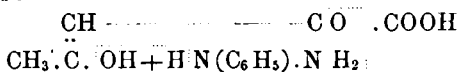
Ammoniumsalz des Esters aus. Dieses spaltet bei Zimmertemperatur allmählich Wasser ab und geht in das α -Imid des Aceton-oxal-esters, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{COOR}$, über. Die diesem Ester zugrunde liegende Säure, die mit dem Acetonoxalsäureamid isomer ist, konnte nicht erhalten werden.

Da alle Versuche, das Amid in die Acetonoxalsäure selbst zu verwandeln, erfolglos waren, und das Ziel, das wir uns gesteckt hatten, also auch auf diesem Wege nicht ganz erreicht wurde, nahmen wir die Versuche zur Darstellung der Acetonoxalsäure aus ihrem Ester durch Verseifung mittels Alkalien wieder auf und fanden alsbald ein Verfahren, welches es gestattet, reine Acetonoxalsäure in guter Ausbeute mit leichter Mühe darzustellen. Man läßt auf ein Molekül sehr fein gepulverten Natrium-acetonoxal-esters bei Zimmertemperatur etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden lang ein Molekül Natriumhydroxyd in 4-fachnormaler Lösung unter häufigem Umschütteln einwirken. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure läßt sich die Acetonoxalsäure der Lösung durch wiederholtes Ausäthern entziehen und durch Umkrystallisieren aus Benzol reinigen. Sie bildet weiße Prismen vom Schmp. 98° und ist relativ beständig, so daß sie im Vakuum, ja selbst bei gewöhnlichem Druck teilweise unzersetzt sublimierbar ist; gleichzeitig macht sich deutliche Gasentwicklung bemerkbar. Ein Zerfall in folgender Richtung:

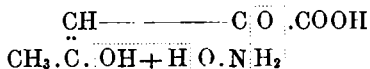


der bei Säuren mit der Gruppierung $\cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ gewöhnlich eintritt und in unserem Falle zum Acetessig-aldehyd führen müßte, hat sich jedoch nicht nachweisen lassen.

Die Säure wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid augenblicklich rot gefärbt. Bei der Titration verhält sie sich, wie zu erwarten war, je nach der Wahl des Indicators verschieden. Mit Methylorange titriert sie scharf einbasisch, mit Phenolphthalein, wenn auch unscharf, annähernd zweibasisch. Mit Phenylhydrazin liefert sie die von Claisen und Roosen¹⁾ eingehend untersuchte 1.5.3-Phenyl-methyl-pyrazol-carbonsäure,



Mit Hydroxylamin setzt sie sich zu der ebenfalls schon bekannten²⁾ α -Methyl-isoxazol- γ -carbonsäure um:



¹⁾ A. 278, 274 [1893].

²⁾ Wolff, A. 317, 19 [1901]; Claisen, B. 42, 60 [1909].

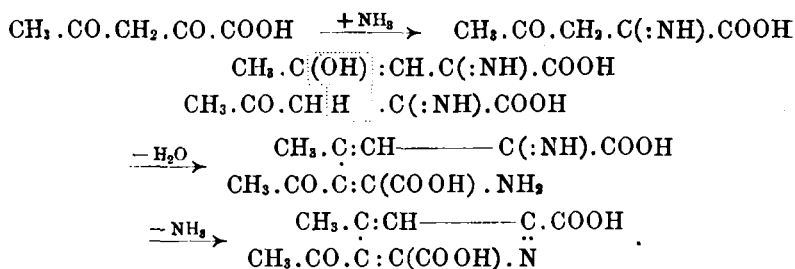
Diese letzten beiden Reaktionen liefern den besten Beweis dafür, daß unsere Säure wirklich die angegebene Konstitution besitzt.

Mit Benzaldehyd entsteht aus der Acetonoxalsäure in glatter Reaktion eine Monobenzalverbindung, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{:CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$. Diese oder analog gebaute Stoffe haben deshalb Interesse, weil sie bei der Spaltung mit Ozon vielleicht die entsprechende Triketonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, liefern werden. Dabingehende Versuche sind in Angriff genommen. Kircher¹⁾ hat auf Veranlassung von Harries diese Triketonsäure früher bereits darzustellen versucht, indem er von der mit der Acetonoxalsäure isomeren Diacetylcarbon-säure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$, ausging.

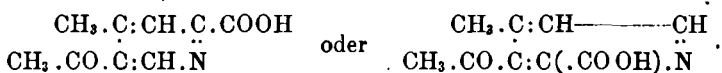
Mit Anilin setzt sich Acetonoxalsäure in verschiedener Weise um, je nachdem ob man mit salzsaurem Anilin in wäßriger oder mit freiem Anilin in alkoholischer Lösung arbeitet. Die beiden Reaktionsprodukte sind isomer und aus je einem Molekül Acetonoxalsäure und Anilin unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden. Die beiden Stoffe zeigen besonders Eisenchlorid gegenüber ein unterschiedliches Verhalten. Während der in wäßriger Lösung dargestellte momentan intensive Rotfärbung gibt, tritt bei dem anderen Stoffe die Färbung erst allmählich auf. Das deutet darauf hin, daß in dem ersten Produkte das Anilid der Acetonoxalsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, vorliegt, während das zweite als das Phenylimid dieser Säure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, anzusprechen ist. Möglich ist es aber auch, daß im ersten Falle das Anilin statt mit der Carboxylgruppe, mit der γ -ständigen Ketongruppe reagiert hat, daß dem Stoffe also folgende Formel zukommt: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$. Wird Acetonoxalsäure mit überschüssigem Anilin in Alkohol einige Zeit gekocht, so treten drei Moleküle Anilin unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser in Reaktion. Das Umsetzungsprodukt bildet mit konzentrierter Salzsäure eine rotviolette Lösung. Auf seine Konstitution werfen andere Reaktionen, die ich später mitteilen werde, einiges Licht.

Acetonoxalsäure verhält sich Ammoniak gegenüber sehr merkwürdig und ganz anders als ihr Ester. Leitet man in ihre gut gekühlte ätherische Lösung trocknes Ammoniak ein, so scheidet sich zunächst ihr Ammoniumsalz als weißer Niederschlag ab. Dieses geht aber beim Aufbewahren in trockenem Zustande alsbald unter Abspaltung von Wasser in das Ammoniumsalz einer Pyridin-dicarbon-säure über. Die Reaktion durchläuft wahrscheinlich folgende Stufen:

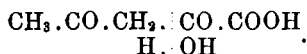
¹⁾ Inaug.-Dissert., Kiel 1907, S. 43.



Das Endprodukt ist demnach als 3-Picolin-4-methylketon-1.5-dicarbonssäure zu bezeichnen. Wie die meisten Polycarbonssäuren des Pyridins krystallisiert es mit Krystallwasser, und zwar mit einem Molekül. Seine wäßrige Lösung färbt sich mit Ferrosulfat intensiv orangerot, eine Reaktion, welche nach Skraup¹⁾ ausschließlich diejenigen Carbonsäuren des Pyridins zeigen, welche mindestens eine Carboxylgruppe in α -Stellung enthalten. Durch Kochen mit Eisessig oder durch Erhitzen über den Schmelzpunkt läßt sich eine der Carboxylgruppen abspalten. Die Monocarbonssäure färbt sich mit Ferrosulfat ebenfalls gelb, wenn auch natürlich viel schwächer als die Dicarbonssäure: ein Beweis dafür, daß sie, den Erwartungen entsprechend, die Carboxylgruppe in α -Stellung enthält. Da es unentschieden ist, welche der beiden Carboxylgruppen abgespalten ist, muß die Säure als 3-Picolin-4-methylketon-1 (oder 5)-carbonssäure angesprochen werden,



Durch wäßriges Ammoniak und durch Alkalien wird die Acetonoxalsäure in folgender Weise gespalten:



Experimentelles.

Darstellung der Aceton-oxalsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$.

Ein Molekül fein zerriebenes Natriumsalz des Acetonoxalesters (nach Claisen und Stylos²⁾ hergestellt) wird unter guter Kühlung mit einem Molekül Natronlauge in 4-fachnormaler wäßriger Lösung zusammengegeben und $1\frac{1}{2}$ Stunden unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Alsdann wird angesäuert und mehrfach ausgeäthert. Sind 30 g Natriumsalz angewandt, so

¹⁾ M. 7, 212 [1886].

²⁾ B. 20, 2188 [1887].

bleiben nach dem Verdunsten des Äthers 20—22 g Rohsäure zurück, aus denen sich durch Krystallisieren aus Benzol etwa 15 g reine Acetonoxalsäure gewinnen lassen, die weiße Prismen vom Schmp. 98° bildet und mit Eisenchlorid momentan Rotfärbung gibt. Sie ist außer in Benzol in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform und Äther löslich, in Petroläther unlöslich.

0.1780 g Sbst.: 0.3025 g CO₂, 0.0765 g H₂O.

C₅H₆O₄. Ber. C 46.15, H 4.62.

Gef. » 46.35, » 4.81.

Molekulargewichts-Bestimmung, kryoskopisch in Benzol: 26.81 g Benzol, 0.1583 g Sbst., C = 0.190°.

C₅H₆O₄. Mol.-Gew. Ber. 130. Gef. 124.

0.1273 g Sbst. mit Methylorange als Indicator titriert.

Ber. für eine einbasische Säure 9.79 ccm ⁿ/₁₀-NaOH.

Gef. 9.96 » » »

0.311 g Sbst. mit Phenolphthalein als Indicator titriert.

Ber. für eine zweibasische Säure 4.8 ccm ⁿ/₁-NaOH.

Gef. 4.3 » » »

Wenn Acetonoxalsäure wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird, sublimiert sie, besonders im Vakuum, zum Teil unzersetzt. Das Sublimat ist von großer Reinheit. Gleichzeitig macht sich gelinde Gasentwicklung bemerkbar und der Rückstand färbt sich braun bis schwarz.

1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure,
$$\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{C.COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \ddot{\text{N}} \end{array}$$

Läßt man salzsaures Phenylhydrazin und Acetonoxalsäure in wäßriger Lösung auf einander einwirken, so entsteht unter Erwärmung die in der Überschrift genannte Säure, welche von Claisen und Roosen¹⁾ schon näher untersucht worden ist. Sie schmilzt mit Krystallwasser bei 106°, ohne Krystallwasser bei 136°.

0.1414 g Sbst. mit Phenolphthalein als Indicator titriert.

Ber. für eine einbasische Säure 6.45 ccm ⁿ/₁₀-NaOH.

Gef. 6.46 » » »

α -Methyl-isoxazol- γ -carbonsäure²⁾,
$$\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{C.COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{O} \cdot \ddot{\text{N}} \end{array}$$

Salzsaures Hydroxylamin und Acetonoxalsäure in konzentriert wäßriger Lösung geben nach mehreren Tagen einen Niederschlag, der, aus Benzol und darauf aus Wasser krystallisiert, unter Gasentwicklung bei 175—176° schmilzt und mit dem in der Überschrift genannten Stoff identifiziert wurde.

¹⁾ A. 278, 274 [1893].

²⁾ Wolf, A. 317, 19 [1901]; Claisen, B. 42, 60 [1909].

0.0745 g Sbst. mit Phenolphthalein als Indicator titriert.
 Ber. für eine einbasische Säure 5.85 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.
 Gef. 5.80 » • •

Benzal-aceton-oxalsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{:CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$.

Je ein Molekül Benzaldehyd und Acetonoxalsäure werden in Alkohol nach Zusatz von sehr wenig Piperidin zwei Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Der entstandene Niederschlag wird am anderen Tage abgesaugt und zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 165—166°. Der Körper ist außer in Benzol in Alkohol, Äther und Wasser löslich, dagegen nicht in Petroläther.

0.1250 g Sbst.: 0.3026 g CO_2 , 0.0542 g H_2O .
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 66.05, H 4.59.
 Gef. » 66.02, » 4.85.

0.1010 g Sbst. mit Phenolphthalein als Indicator titriert.
 Ber. für eine einbasische Säure 4.63 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.
 Gef. 5.00 » » »

α -Phenylimid der Aceton-oxalsäure,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$.

Läßt man ein Molekül Anilin auf mehr als ein Molekül Acetonoxalsäure in alkoholischer Lösung in der Kälte einwirken, so entsteht nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag, der aus Benzol in orangefarbenen Tafeln vom Schmp. 139° krystallisiert. Wenn reine Ausgangsmaterialien benutzt werden, ist auch das Rohprodukt schon analysenrein. Die Eisenchloridreaktion, anfänglich schwach, nimmt allmählich an Intensität zu, in dem Maße wie der Anilinrest durch Sauerstoff ersetzt wird. Der Stoff ist in Äther, Petroläther und Wasser schwer oder unlöslich, von den meisten sonstigen Lösungsmitteln wird er aufgenommen. In Alkalien ist er löslich und läßt sich durch vorsichtiges Ansäuern der Lösung unverändert wieder ausfällen.

0.1244 g Sbst.: 0.2924 g CO_2 , 0.0607 g H_2O . — 0.1331 g Sbst.: 7.7 cm N (7.5°, 716 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 64.39, H 5.37, N 6.83.
 Gef. » 64.10, » 5.46, » 6.98.

0.1577 g Sbst. mit Phenolphthalein als Indicator titriert.
 Ber. für eine einbasische Säure 7.70 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.
 Gef. 8.10 » » »

Anilid der Aceton-oxalsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$?

Wenn salzsaures Anilin (2 Mol.) und Acetonoxalsäure (1 Mol.) in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur zusammengebracht werden, entsteht schon nach einer halben Stunde ein gelber Niederschlag, der

aus Benzol in langen hellgelben Tafeln vom Schmp. 140—141° krystallisiert. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei dem im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Isomeren. Beide Stoffe sind einander auch sonst außerordentlich ähnlich. Sie unterscheiden sich hauptsächlich dadurch, daß der zuletzt beschriebene Stoff die Eisenchloridreaktion momentan gibt (was am besten durch die angenommene Formel zum Ausdruck kommt), während bei seinem Isomeren die Reaktion erst allmählich eintritt. Ferner ist die Farbe des Phenylimids bedeutend heller als diejenige des Anilids. Eine Mischung der beiden Isomeren schmilzt 20—30° tiefer als jede der Komponenten.

0.1225 g Sbst.: 0.2911 g CO₂, 0.0591 g H₂O.

C₁₁H₁₁O₂N Ber. C 64.39, H 5.37.

Gef. » 64.81, » 5.40.

0.1237 g Sbst. mit Phenolphthalein als Indicator titriert.

Ber. für eine einbasische Säure 6.04 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

Gef. 6.12 » » »

Der Körper fällt beim Ansäuern seiner Lösung in Alkalien unverändert wieder aus.

Umsetzungsprodukt

der Aceton-oxalsäure mit drei Molekülen Anilin.

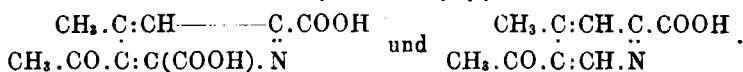
Wird Acetonoxalsäure mit überschüssigem Anilin in Alkohol eine Stunde lang gekocht, so krystallisiert beim Erkalten ein gelber Stoff von der Bruttoformel C₂₃H₂₁O₇N₃ aus. Er krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, länglichen Stäben, die bei schnellem Erhitzen im vorgewärmten Bade bei 170° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Eisenchlorid-Reaktion tritt erst nach mehreren Stunden auf. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, schwer in Benzol, Chloroform, Ligroin und Äther und unlöslich in Wasser. Mit konzentrierter Salzsäure gibt er eine rotviolette Lösung. Weder das Phenylimid, noch das Anilid zeigt diese Färbung.

0.1218 g Sbst.: 0.3290 g CO₂, 0.0639 g H₂O. — 0.1253 g Sbst.: 11.8 ccm N (22°, 782 mm).

C₂₃H₂₃O₇N₃. Ber. C 73.95, H 6.16, N 11.26.

Gef. » 73.67, » 5.87, » 11.04.

2.6-Dicarbonsäure und 6-Monocarbonsäure des 4-Methyl-3-acetylpyridins.



Leitet man in die ätherische Lösung von Acetonoxalsäure trocknes Ammoniak ein, so fällt das weiße Ammoniumsalz der Säure aus, das

letztere beim Ansäuern wieder zurückbildet. Wenn das Ammoniumsalz durch sofortiges Absaugen dem Einfluß überschüssigen Ammoniaks entzogen wird, so wird es beim Aufbewahren im Präparatenglas zuerst klebrig und dann allmählich wieder fest, indem es in das Ammoniumsalz der in der Überschrift formulierten Picolin dicarbonsäure übergeht.

0.1478 g Sbst.: 15.7 ccm N (19°, 761.6 mm).

$C_{10}H_{12}O_5N_2$. Ber. N 11.67. Gef. N 12.25.

Beim Ansäuern der konzentrierten wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes scheidet sich die freie Säure aus. Sie krystallisiert aus Wasser in weißen Prismen, die mit Krystallwasser bei 133°, nach dem Entwässern bei 175° schmelzen. Beim zweiten Schmelzpunkt tritt lebhaftere Kohlendioxyd-Entwicklung auf, indem die Dicarbonsäure in die Monocarbonsäure übergeht. Der Inhalt des Schmelzpunktröhrchens wird dabei wieder fest und zeigt nunmehr den Schmelzpunkt dieser Säure, der bei etwa 260° liegt, bei welcher Temperatur abermals Gasentwicklung eintritt.

Die Dicarbonsäure gibt keine Eisenchlorid-Reaktion; ihre wäßrige Lösung färbt sich mit Ferrosulfat orange, eine Reaktion, welche für die α -Carbonsäuren des Pyridins charakteristisch ist¹⁾. Von Alkohol, Essigester, Eisessig, Aceton und Wasser wird sie leicht, von Chloroform und Äther schwer, von Petroläther, Ligroin und Benzol gar nicht gelöst.

0.1248 g Sbst.: 0.2305 g CO_2 , 0.0553 g H_2O . — 0.1602 g Sbst.: 8.7 ccm N (22°, 763 mm).

$C_{10}H_{11}O_6N$. Ber. C 49.79, H 4.57, N 5.81.

Gef. » 50.37, » 4.96, » 6.19.

0.1515 g Sbst. mit Phenolphthalein als Indicator titriert.

Ber. für eine zweibasische Säure 12.57 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.

Gef. 12.56 » » »

0.1513 g Sbst. zeigten nach 1½-stündigem Erwärmen auf 100° im Vakuum eine Gewichtsabnahme von 0.0113 g, die sich bei weiterem Erwärmen nicht vermehrte.

Ber. für 1 Mol. Krystallwasser 7.47 %

Gef. 7.47 »

Die Dicarbonsäure geht, wie schon erwähnt, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in die Monocarbonsäure über. Besser gelingt diese Umwandlung durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig. Die Monocarbonsäure, die in diesem Lösungsmittel viel schwerer löslich ist als die Dicarbonsäure, fällt aus und läßt sich durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Wasser reinigen. Auch sie gibt die gelbe

¹⁾ Skraup, M. 7, 212 [1886].

Farbreaktion mit Ferrosulfat, aber viel schwächer als die Dicarbonsäure.

0.1158 g Sbst. mit Phenolphthalein als Indicator titriert.

Ber. für eine einbasische Säure 6.48 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

Gef. 6.40 » » »

Spaltungen der Aceton-oxalsäure.

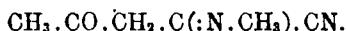
Die Acetonoxalsäure wird durch Natronlauge in Aceton und Oxalsäure gespalten. Analog wirkt konzentriertes wäßriges Ammoniak. Man erhält dann das Ammoniumsalz der Oxalsäure, das durch seinen Schmp. 225° und durch Analysen identifiziert wurde.

0:1228 g Sbst.: 0.0777 g CO₂, 0.0803 g H₂O. -- 0.1402 g Sbst.: 22.9 ccm N (18°, 775.2 mm).

C₂H₂O₄N₂. Ber. C 16.90, H 7.04, N 19.72.

Gef. » 17.26, » 7.31, » 19.31.

α -Methylimid des Aceton-oxalsäurenitrils,



Das für die Herstellung dieses Stoffes nötige α -Methylisoxazol stellten wir im wesentlichen nach der Vorschrift von Tomaschewski¹⁾ her, nur mit dem Unterschiede, daß wir den Ameisensäureester im Überschuß ($\frac{1}{3}$ mehr als berechnet) anwandten. Dadurch stieg die Ausbeute an Natrium-oxymethylen-aceton von 83 % auf 94 %. Ein solcher Überschuß an Ameisensäureester war auch bei der Darstellung des Natrium-oxymethylen-acetophenons von Vorteil gewesen²⁾.

An das α -Methylisoxazol wurde Methylsulfat angelagert, indem 5 g (1 Mol.) Isoxazol mit 8.5 g (etwas mehr als 1 Mol.) Methylsulfat gemischt wurden und die Mischung, auf zwei Reagensgläser verteilt, unter häufigem Schütteln langsam im Wasserbade auf 100° gebracht und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten wurde. Bei unvorsichtigem Anwärmen kann die Reaktion mit explosionsartiger Heftigkeit vor sich gehen. Die dickflüssige Masse wird in Wasser gelöst, zur Entfernung von unverändertem Ausgangsmaterial einmal ausgeäthert und der gelöste Äther mit der Pumpe abgesaugt. Läßt man in diese Lösung 5 g Cyankalium, in wenig Wasser gelöst, eintropfen, so krystallisiert das α -Methylimid des Aceton-oxalsäurenitrils aus, das nach einmaligem Krystallisieren aus Wasser rein ist. Es hat sowohl saure wie basische Eigenschaften, schmilzt bei 68° und gibt mit Eisenchlorid nach einiger Zeit Rotfärbung. In Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton und Äther ist es leicht löslich.

¹⁾ Inaug.-Dissert., Kiel 1900, S. 18.

²⁾ Mumm und Münchmeyer, B. 43, 3338 [1910].

0.2163 g Sbst.: 0.4586 g CO₂, 0.1206 g H₂O. — 0.1220 g Sbst.: 25.2 ccm N (20.5°, 727.5 mm).

C₈H₈ON₂. Ber. C 58.03, H 6.50, N 22.58.
Gef. » 57.82, » 6.24, » 22.54.

Aceton-oxalsäureamid, CH₃.CO.CH₂.CO.CO.NH₂.

Die Umwandlung des Nitrils in das Amid gelingt am besten, wenn man das Nitril in Äther löst und mit etwa soviel einer nicht zu verdünnten Salzsäure, als einem Mol. Salzsäure entspricht, einige Zeit lang schüttelt. Da das Amid in Äther schwer löslich ist, scheidet es sich alsbald in rein weißen Krystalltafeln ab. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß man mit sehr wenig Wasser auskommt. In Wasser löst sich nämlich das Amid sehr leicht und ist schwer unzersetzt daraus zu isolieren. Aus wenig Alkohol ist es krystallisierbar, von Aceton, Essigester und Eisessig wird es stark gelöst, von Petroläther nicht. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid momentan rot. Es schmilzt bei 131—132° unter Bräunung und Gasentwicklung.

0.1323 g Sbst.: 0.2251 g CO₂, 0.0609 g H₂O. — 0.1104 g Sbst.: 10.6 ccm N (22°, 777 mm).

C₅H₇O₃N. Ber. C 46.47, H 5.47, N 10.87.
Gef. » 46.40, » 5.15, » 11.12.

Bequemer läßt sich das Amid aus dem Natrium-acetonoxalester erhalten. 5 g des Salzes werden mit etwa 10 ccm konzentriertem Ammoniak (etwa 5 Mol.) zusammengegeben und bei Zimmertemperatur eine Stunde sich selbst überlassen. Darauf wird das überschüssige Ammoniak mit der Pumpe abgesaugt und vorsichtig angesäuert. Dabei fällt das Amid aus und wird gleich filtriert. Rohausbeute 2 g.

Werden Amid und salzsaures Phenylhydrazin, je ein Molekül, in Wasser gelöst und unter Eiskühlung zusammengegeben, so entsteht nach einiger Zeit ein Niederschlag, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser oder Benzol bei 146° schmilzt und mit dem von Claisen¹⁾ schon früher dargestellten 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureamid identisch ist.

0.1304 g Sbst.: 24 ccm N (22.5°, 772 mm).

C₁₁H₁₁ON₃. Ber. N 20.90. Gef. N 21.13.

α-Imid des Aceton-oxalsäureesters,

CH₃.CO.CH₂.C(:NH).COOC₂H₅.

Wird unter guter Kühlung in die ätherische Lösung von Aceton-oxalsäureester Ammoniak eingeleitet, so fällt ein weißer Niederschlag

¹⁾ A. 278, 283 [1893].

aus, der mit Salzsäure den Ester sofort zurückbildet und mithin sein Ammoniumsalz ist. Beim längeren Aufbewahren im Präparatenglas oder sofort beim Erwärmen auf 80—100° zerfließt die Masse zu einem Öl. Übergießt man dieses mit Wasser und kühlt gut ab, so erstarrt es krystallinisch zu dem α -Imid des Acetonoxalesters. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisiert aus Wasser in dünnen Prismen vom Schmp. 36—38°. Die Rotfärbung mit Eisenchlorid tritt erst nach einiger Zeit auf. Der Stoff ist im Vakuum unter geringer Zersetzung destillierbar. Sein Siedepunkt liegt bei 15 mm Druck um 115°.

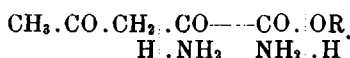
0.1300 g Subst.: 0.2551 g CO₂, 0.0824 g H₂O. — 0.1235 g Subst.: 10.1 ccm N (20°, 751.5 mm).

C₇H₁₁O₂N. Ber. C 53.50, H 7.01, N 8.92.

Gef. » 53.52, » 7.09, » 9.20.

Durch vorsichtige Einwirkung von 2 Mol. $\frac{1}{10}$ -Natronlauge läßt sich das Imid in Acetonoxalsäure verwandeln.

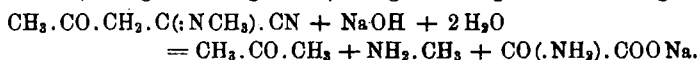
Wird Acetonoxalester mit 20-prozentigem Ammoniak zwölf Stunden geschüttelt, so liefert er unter Zerfall des Moleküls Oxamid.



Das Oxamid wurde außer an seinen sonstigen Eigenschaften auch an der zwiebelroten Färbung erkannt, die es mit Kalilauge und Kupfersulfat gab¹⁾.

Verhalten des Nitrils gegen Alkalien.

Alle Versuche, durch vorsichtige Einwirkung von Säuren oder Alkalien weitere Abbauprodukte des Nitrils, z. B. die Acetonoxalsäure selbst, zu fassen, waren erfolglos. Immer trat ein weitgehender Zerfall des Moleküls ein. Selbst als wir 1 Mol. Nitril mit 1 Mol. Natronlauge in $\frac{1}{10}$ -Lösung im Exsiccator eindunsteten, erfolgte schon glatte Spaltung nach folgender Gleichung:



Das Natriumsalz des Halbamids der Oxalsäure blieb zurück und wurde durch seinen Schmelzpunkt (210°) und durch Analysen identifiziert.

0.1336 g Subst.: 0.1056 g CO₂, 0.0244 g H₂O. — 0.0878 g Subst.: 9.9 ccm N (16°, 756.1 mm).

C₂H₂O₃NNa. Ber. C 21.43, H 1.80, N 12.50.

Gef. » 21.56, » 2.00, » 13.06.

¹⁾ Schiff, B. 29, 301 [1896].