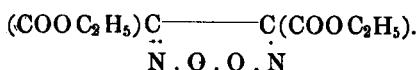


244. Milorad Jovitschitsch: Ueber die Oxydation des Isonitrosoacetessigesters durch Salpetersäure.

(Eingegangen am 16. April.)

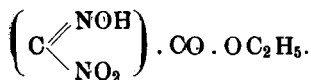
Die Oxydation des Acetessigesters mittels rauchender Salpetersäure ist schon im Jahre 1882 von Pröpper¹⁾ studirt und vor zwei Jahren von Cramer wiederholt worden²⁾. Es entsteht dabei ein Oel, welches von Ersterem als Oximidoessigester — $\text{CH}(\text{NOH})\text{COOC}_2\text{H}_5$ — aufgefasst, dagegen von Cramer zweifellos als ein solcher von doppeltem Moleculargewichte minus zwei Wasserstoffatomen nachgewiesen worden ist.



Cramer hat auch direct aus wahren Oximidoessigester durch Oxydation dieselbe Verbindung erhalten und dadurch die Constitution festgestellt. Das zweite Oxydationsproduct des Acetessigesters ist die Oxalsäure gewesen.

Nun war es wünschenswerth, die Oxydation des Isonitrosoessigesters zu untersuchen, da sich schon oft herausgestellt hat, dass reiner Acetessigester gegen viele Reagentien ein ganz anderes Verhalten als der oximidirte zeigt. So zum Beispiel, mit Hydroxylamin giebt der erste in alkalischer Lösung das innere Anhydrid der β -Oximidobuttersäure (Methylisoxazolon)³⁾ während bei dem zweiten in derselben oder neutralen Lösung hauptsächlich der Diisonitrosobuttersäureester entsteht⁴⁾. Es sind auch Beispiele bekannt wo die, die Oximidogruppe enthaltenden Körper bei der Oxydation mit Salpetersäure andere Resultate zeigten wie die nichtoximidirten. So giebt Aceton mit reiner Salpetersäure keine Reaction, dagegen entsteht mit Isonitrosoaceton nach Behrend und Schmitz Acetylmethylnitrolsäure⁵⁾.

Da die rauchende Salpetersäure, wie die oben genannten Forscher gezeigt haben, auch bei guter Kühlung sehr energisch einwirkt, benutzte ich solche vom spec. Gew. 1.2, Es entsteht dabei, wie zu erwarten war, ein ganz anderes Product, nämlich eine neue Art Nitrolsäure



Behrend und Schmitz haben einen analogen Vorgang bei der Oxydation des Acetons mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure,

¹⁾ Ann. d. Chem. 222, 46.

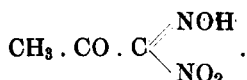
²⁾ Diese Berichte 25, 713.

³⁾ Diese Berichte 24, 496.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 2142.

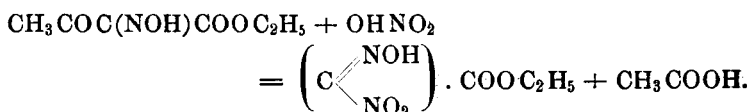
⁵⁾ Ann. d. Chem. 277, 310.

wie auch bei derjenigen des oximidierten Acetons mit reiner Salpetersäure beobachtet. Sie erhielten in beiden Fällen Acetylmethylnitrolsäure



Diese Reaction ist ganz analog der hier zu besprechenden. Obwohl sie auf den ersten Blick sonderbar erscheint, indem die von Salpetersäure leicht angreifbare, im Isonitrosoacetessigester sich befindende Gruppe (OH) intact geblieben ist, steht die Constitutionsformel doch fest.

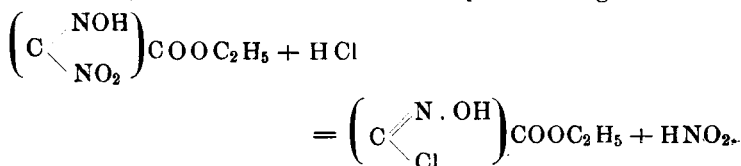
Neben der neuen Verbindung entsteht noch Essigsäure, aber keine Oxalsäure. Demnach ist der Oxydationsvorgang, welcher glatt und quantitativ verläuft, folgendermaassen zu formuliren



Je nach der während der Reaction herrschenden Temperatur entstehen gewisse aber immer kleine Mengen des Pröpper-Cramer'schen Körpers, der durch die Abspaltung der Nitrogruppe der neuen Verbindung und durch die stattgefundenene Condensation der Reste entstanden ist.

Behrend hat einen ähnlichen Fall beobachtet, indem er aus Acetylmethylnitrolsäure die Nitrogruppe durch Erwärmen abspaltete und so zu einem Condensationsproducte der Reste gelangte, dessen Constitution er aber noch aufzuklären hat.

Die neue Verbindung, die ich Essigester-Nitrolsäure oder Oximidonitroessigester nennen möchte, lässt sich durch sehr verdünntes kohlen-saures Natron, wie auch durch Behandeln mit Wasser in den Pröpper-Cramer'schen Körper überführen. In Bezug darauf, wie auch mit Rücksicht auf die analogen oben angeführten Reactionen von Behrend ¹⁾, kommt der Essigester-Nitrolsäure sicherlich die aufgestellte Formel zu, die sich auch des weiteren bestätigt. Mit concentrirter Salzsäure, gleich wie bei der Acetylmethylnitrolsäure findet nämlich glatt ein Austausch der Nitrogruppe gegen Chlor statt; es entsteht also Chloroximidoessigester, welchen Pröpper aus Chloracetessigester mittels rauchender Salpetersäure gewonnen hat.



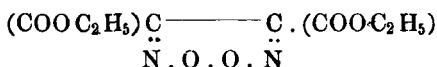
¹⁾ Ann d. Chem. 277, 310.

Ob man die Essigester-Nitrolsäure auch aus Acetessigester direct mittels reiner Salpetersäure oder mit nur ein wenig salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure erhalten kann, wie es Behrend für das Aceton nachgewiesen hat, werden die vorgenommenen Untersuchungen zu erweisen haben.

Experimenteller Theil.

Darstellung von Essigester-Nitrolsäure.

Zu Isonitrosoacetessigester, welcher nach der Vorschrift von Wleugel ¹⁾ und Ceresole ²⁾ als Oel gewonnen war, wurde die berechnete Menge concentrirter Salpetersäure von spec. Gew. 1.2 auf einmal zugesetzt und die Masse einige Zeit sich selbst überlassen. Isonitrosoacetessigester geht dabei unter Wärme-Entwicklung allmählich in Lösung. Man sorgt durch Kühlung mit Wasser dafür, dass die Reaction möglichst bei gewöhnlicher Temperatur abläuft, da sonst der gebildete Oximidonitroessigester unter Abspaltung der Nitrogruppe in den Pröpper-Cramer'schen Körper übergeht. Wenn die Entwicklung von Salpetrigsäure aufgehört hat (nach 30—45 Minuten) setzt man das zwei bis dreifache Volum Wasser zu. Es scheidet sich dabei sehr oft ein Oel aus, dessen Menge durch das Verzögern des Zusatzes von Wasser sowie des folgenden Ausätherns vermehrt wird. Hält man diese Bedingung nicht ein, so wird die Ausbeute an dem Oximidonitroessigester stark beeinträchtigt, denn er geht -- ebenso wie bei höherer Temperatur -- zum grössten Theil in den Körper



über. Nach Abdunsten des Aethers an der Luft krystallisirt die Essigester-Nitrolsäure in grossen schönen Prismen aus, an denen jedoch immer kleine Mengen des öligen Pröpper-Cramer'schen Körpers haften, welch letztere durch Aufstreichen auf eine Thonplatte fast vollständig zu entfernen sind. Aus Aether umkrystallisirt schmilzt die Nitrolsäure scharf bei 69° um sich bei wenig höherer Temperatur zu zersetzen.

Bemerkenswerth ist es, dass die einmal erhaltenen Krystalle viel beständiger an der Luft als im Exsiccator sind. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Salpetrigsäure, die bei der leicht eintretender Zersetzung der Verbindung entsteht, im geschlossenen Raume eine weitere Wirkung auf die übrigen Krystalle ausübt, während sie an der Luft entweicht ohne dieselben erheblich anzugreifen. Deshalb ist die Aufbewahrung des Oximidonitroessigesters sowohl, als auch seiner

¹⁾ Diese Berichte 15, 1326.

²⁾ Diese Berichte 15, 1050.

ätherischen Lösung in geschlossenen Gefässen zu vermeiden. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse: Ber. für $C(NO_2)NOH.COOC_2H_5$.

Procente: C 29.63, H 3.63, N 17.29.

Gef. » » 30.24, » 4.23, » 17.64.

Da die Verbindung sehr leicht und stürmisch die Nitrogruppe abspaltet, musste die Verbrennung im geschlossenen Rohre unter sorgfältiger Mischung mit feinem Kupferoxyd ausgeführt werden. Dies erklärt ein wenig den zu hoch gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt.

Die Essigester-Nitrolsäure, wie andere Kohlenwasserstoffnitrolsäuren, färbt sich mit Alkalien röthlich-gelb, indem sie eine Zersetzung erleidet. Auch mit Wasser, ja sogar durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt sie sich. Sie löst sich äusserst leicht in Aether und Alkohol. In Petroläther ist sie unlöslich, wird aber durch ihn aus ätherischer Lösung nicht gefällt. Bemerkenswerth ist ihre stark ätzende Wirkung auf die Haut. Beim Arbeiten greift sie die Augen heftig an.

Die Mutterlauge der Essigester-Nitrolsäure wurde neutralisirt, eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Grosse wasserhaltige Prismen, die sich nach dem Erkalten des Alkohols ausscheiden, bestehen aus essigsaurem Natrium mit 3 Molekülen Wasser.

Analyse: Ber. für $CH_3.COONa + 3H_2O$.

Procente: Na 28.05, $3H_2O$ 39.70.

Gef. » » 28.38, » 39.59.

Oxalsäure konnte nicht ein Mal spurenweise aufgefunden werden.

Darstellung des Körpers $(COOC_2H_5)\overset{\cdot\cdot}{C} \text{ ————— } \overset{\cdot\cdot}{C} .(COOC_2H_5).$
N . O . O . N

Wie schon erwähnt, entstehen bei der Behandlung von Isonitrosoacetessigester mit Salpetersäure (spew. Gew. 1.2) immer neben dem Hauptproducte gewisse Mengen des Pröpper-Cramer'schen Körpers.

Die Trennung dieses letzteren von den Krystallen der Nitrolsäure, die manchmal in dem Oel fein vertheilt sind, geschieht, nachdem die mechanische Haupttrennung stattgefunden hat, mittels kohlen-saurem Natron, wobei die Nitrolsäure zersetzt wird; das Oel, welches sich zu Boden senkt, wird ausgeäthert und der Aether nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgedunstet. Auf andere Weise lässt es sich nicht reinigen, da es sich beim Erwärmen zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_6$.

Procente: C 41.75, H 4.34, N 12.18.

Gef. » » 42.59, 42.28, » 4.90, 4.41, » 12.68.

Das Oel zeigt alle Eigenschaften des Pröpper-Cramer'schen Körpers, mit Ausnahme der sauren Reaction, da ich durch Waschen

mit Natriumcarbonat jede Spur von sauer reagirenden Beimengungen entfernt hatte. Die Neutralität dieses Körpers entspricht auch seiner Unlöslichkeit in kalten Alkalien, in welche er nur beim Kochen, oder durch längeres Stehenlassen, unter vollständiger Zersetzung übergeht.

Dass man es hier nicht mit Oximidoessigester zu thun hat, welcher zwei Wasserstoffatome mehr als diese Verbindung enthält, geht daraus hervor, dass es mit dem wahren Oximidoessigester von Cramer nicht übereinstimmt. Höchstens könnte es sich um Spuren von diesem handeln.

Dieses Oel entsteht auch direct aus Essigester-Nitrolsäure durch Erwärmen derselben auf 70—75°, oder durch längeres Aufbewahren im geschlossenen Gefässe. Ein Präparat von Nitrolsäure, welches vier Wochen in einem geschlossenen Fläschchen gestanden hat, ist vollkommen in den Pröpper-Cramer'schen Körper umgewandelt.

Chloroximidoessigester.

Behrend hat, wie schon erwähnt, aus Acetylmethylnitrolsäure durch concentrirte Salzsäure ein Chlorderivat des Oximidoacetons erhalten. Um die Constitution der Essigester-Nitrolsäure sicherer festzustellen, versuchte ich dieselbe in eine analoge, durch den Austausch der Nitrogruppe gegen Chlor darzustellende Verbindung überzuführen.

Ich verfuhr folgendermaassen: Die freie Essigester-Nitrolsäure versetzte ich mit concentrirter Salzsäure und liess die Mischung in einem Kolben 24 Stunden lang stehen. Unter fortwährender Salpetrigsäureentwicklung vollzieht sich nach dieser Zeit die Reaction vollständig, indem sich der gebildete Chloroximidoessigester in prachtvollen schneeweissen Krystallen ausscheidet, die abgesaugt und im Exsiccator über Schwefelsäure von anhaftender Salzsäure befreit und getrocknet zur Analyse verwendet wurden.

Analyse: Ber. für $C(NO)Cl.COOC_2H_5$.

Procente: C 31.70, H 3.96, N 9.29.

Gef. » » 32.27, » 3.98, » 10.03.

Der Mutterlauge wurde der Rest des Chloroximidoessigesters durch Ausäthern entzogen. Die Ausbeute ist quantitativ.

Dieser Körper, der bei 80° scharf schmilzt, erwies sich als identisch mit dem, von Pröpper¹⁾ aus Chloracetessigester und rauchender Salpetersäure erhaltenen Producte.

Leipzig. I. chemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ann. d. Chem. 222, 50.