

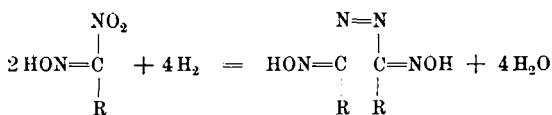
Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium
der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Ueber aliphatische Azo- und Nitrosoverbindungen;
von *Heinrich Wieland*.

(Eingelaufen am 26. December 1906.)

I. Die Constitution der Azaurolsäuren.

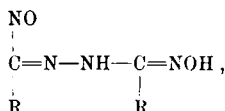
Vor 24 Jahren hat V. Meyer in Gemeinschaft mit E. J. Con-
stam in diesen Annalen¹⁾ eine eingehende Untersuchung über
ein merkwürdiges Reductionsproduct der Nitrolsäuren veröffent-
licht, dem er wegen seiner lebhaften Farbe und wegen der
vermutheten Aehnlichkeit mit den aromatischen Azokörpern die
Bezeichnung *Azaurolsäure* beilegte. Die Verbindung, die aus
den Nitrolsäuren durch Reduction mit Natriumamalgam unter
Wegnahme zweier Sauerstoffatome und Verkettung zweier Mole-
küle sich bildet, entstand, wie er annahm, nach der gleichen
Reaction, die vom Nitrobenzol zum Azobenzol führt. V. Meyer
formulirte den Vorgang dementsprechend:



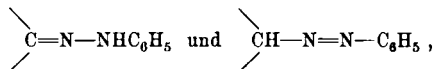
und fasste die Azaurolsäuren als die ersten Vertreter der damals

¹⁾ Diese Annalen **214**, 328.

noch unbekannten aliphatischen Azokörper auf. Daneben stellte er als weniger wahrscheinlich eine asymmetrische Structurformel auf, nach der die Azauroisäuren als Nitrosobhydrazone,



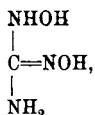
erscheinen. Sie geht aus der ersten durch Wanderung des Wasserstoffatoms einer Oximgruppe unter Verschiebung der Stickstoffdoppelbindung zum Kohlenstoff hervor und steht zu ihr in einem ähnlichen Verhältniss, wie die der Phenylhydrazone zu den Benzolazoverbindungen



Beziehungen, die durch die Arbeiten von V. Meyer, Japp und Klingemann, v. Pechmann, Bamberger, Bülow u. a. bis auf die jüngste Zeit eingehend untersucht worden sind.

V. Meyer hat aus allen von ihm entdeckten Nitrolsäuren die entsprechenden Azauroisäuren dargestellt; gründlich durchstudirt hat er nur die Aethylazauroisäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$, und sie ist es auch, mit der sich die vorliegende Arbeit befasst.

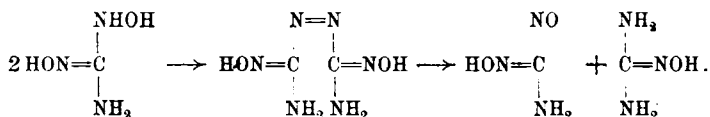
Mit dem hier kurz skizzirten Gebiete brachte mich eine Arbeit in Berührung, die ich vor einiger Zeit in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft²⁾ mittheilte und die eine seltsame Umsetzung des Dioxyguanidins,



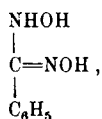
unter dem Einfluss von Hydroxylionen zum Gegenstand hatte. Es wurde dort gezeigt, dass diese Substanz mit Alkalien sofort in das blutrothe Salz eines unbeständigen Azokörpers verwandelt wird, der unter geeigneten Bedingungen eine glatte

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1445.

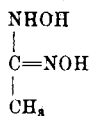
hydrolytische Spaltung an der Stickstoffdoppelbindung in Nitroso- und Amidkörper erleidet, eine Reactionsfolge, die sich in diesem Formelbild ausprägt:



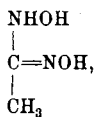
Es erschien nun wohl möglich, dass diese Reaction, deren Verlauf ich mittlerweile mit H. Bauer auch am Benzoxamidoxim³⁾,



studirt hatte, für solche Hydroxylaminverbindungen allgemeingültig und dass die Azaurolsäure in gleicher Weise aus einem primär gebildeten Reactionsproducte der Form



entstanden sei. Dann war zu erwarten, dass sie als isolirbarer und stabiler Azokörper einen Einblick in den Mechanismus jener merkwürdigen Azohydrolyse gewähren lassen werde. Das Studium der Reduction der Aethylnitrolsäure zeigte nun, dass die erste Annahme, die der primären Bildung eines Hydroxylaminkörpers, den Thatsachen entspricht: Neben der spärlichen Ausbeute an Azaurolsäure erhält man nicht, wie V. Meyer meinte, bloß Essigsäure, die freilich auch mit entsteht, sondern in bedeutender Menge das vermuthete *Acetoxamidoxim*,

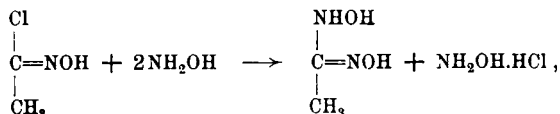


das, wie die weitere Untersuchung zeigte, bei der niedrigen

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1480.

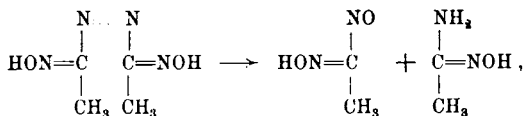
Reactionstemperatur erst nach und nach in die Azaurolsäure verwandelt wird.

Um das so gewonnene Resultat, die wahrscheinliche Bildung der Azaurolsäure über das Oxyamidoxim — vorerst waren die beiden Producte nur neben einander aufgefunden worden — vollkommen zu sichern, war es nöthig, synthetisch gewonnenes Oxyamidoxim unter der Wirkung von Alkali direct in Azaurolsäure zu verwandeln, also den Prozess in Abwesenheit des Reductionsmittels, wie im Falle des Dioxyguanidins, vor sich gehen zu lassen. Nach Ueberwindung mancher Schwierigkeiten konnte das Acetoxyamidoxim aus Acethydroxamsäurechlorid und Hydroxylamin,



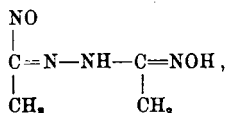
zu einem leicht zugänglichen Körper gemacht werden, und nach langen Irrfahrten gelang auch die Isolirung der Aethylazaurolsäure aus den Producten der Einwirkung von Alkalien auf jene Verbindung. Damit war also der Gang der reductiven Umwandlung der Aethylnitrosäure in Aethylazaurolsäure mit Bestimmtheit festgestellt.

Die Erwartung nun, die Azaurolsäure werde sich, wie der unbeständige Azokörper aus Dioxyguanidin, in Aethylnitrosäure und Acetamidoxim nach folgendem Schema:

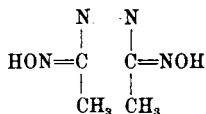


spalten lassen, bestätigte sich nicht. Wie V. Meyer auch an giebt, ist sie gegen Alkalien sehr beständig, und sie zeigte denn auch bei keinem der zahlreichen Versuche die markanten Erscheinungen der Azohydrolyse. Es gab jetzt nur zwei Möglichkeiten: entweder war meine Erklärung jener Umsetzung der Hydroxylamine — die Annahme eines intermediären Azokörpers —

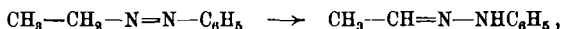
unrichtig, oder die Azaurolsäure besass nicht die seither angenommene Constitution einer Azoverbindung. Die genaue Untersuchung zeigte denn auch, dass der Aethylazaurolsäure in der That die zweite V. Meyer'sche Structurformel zukommt, die eines Nitrosohydrazons:



und dass sie aus dem primär gebildeten Azokörper



durch Schiebung der Doppelbindung unter gleichzeitiger Wanderung eines Wasserstoffatoms hervorgegangen ist⁴⁾. Der Vorgang erinnert an die von E. Fischer⁵⁾ entdeckte Umlagerung des Benzolazoäthans in Acetaldehydazon durch Säuren



die nach den Arbeiten von Bamberger⁶⁾ auch durch alkalische Katalyse erfolgen kann.

Constitutionsbeweis.

Gegen die Azoconstitution der Azaurolsäure spricht in erster Linie ihre grosse Beständigkeit gegen Alkalien, die nach den Untersuchungen Thiele's⁷⁾ den aliphatischen Azokörpern nicht eigen ist; sie zerfallen damit unter Stickstoffentwicklung, während die Azaurolsäure längere Zeit mit ziemlich starker Lauge ge-

⁴⁾ Zur bequemen Uebersicht der in den beiden Abhandlungen beschriebenen Reactionen habe ich auf den Rath von Herrn Geheimrat von Baeyer die Formeltafel am Schluss herausklappbar anbringen lassen, so dass sie beim Lesen bequem benützt werden kann.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 795.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 56.

⁷⁾ Diese Annalen **270**, 40 und 43.

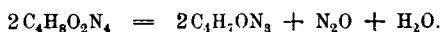
kocht werden kann, eine Beständigkeit, die sie mit den analog gebauten Nitrosolsäuren⁸⁾



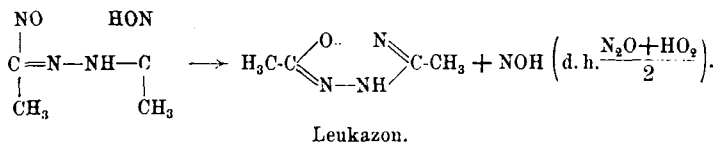
theilt.

Diesem Verhalten steht die grosse Empfindlichkeit der beiden gegen Säuren gegenüber. Wie die Nitrosolsäuren entwickelt auch die Azaurolsäure mit mässig starken Säuren alsbald salpetrige Säure, eine typische Reaction der Nitrosogruppe in derartigen Molekülen.

Einen völlig klaren Einblick in die Constitution gab die Umsetzung mit siedendem Wasser; die Azaurolsäure zerfällt dabei *in ganz glatter Reaction* in Stickoxydul und einen farblosen Körper, den V. Meyer⁹⁾ schon beim Kochen mit Säuren und beim trocknen Erhitzen der Azaurolsäure neben anderen Producten erhalten hat, das *Leukazon*,



V. Meyer giebt für diese (farblose) Verbindung, deren Entstehung er in complicirter Weise rein stöchiometrisch zu deuten sucht, keine Constitution an. Allen Eigenschaften nach ist das Leukazon nichts anderes, als ein neuer heterocyclischer Sechsring von der Art des Tetrazins, in dem eine Imingruppe durch Sauerstoff ersetzt ist, und die quantitative Spaltung durch Wasser verläuft einfach, wie folgt:

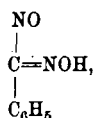


Auch in dieser Reaction correspondirt die Azaurolsäure mit den Nitrosolsäuren. So spaltet auch die Benznitrosolsäure¹⁰⁾,

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1457; vergl. auch die folgende Abhandlung.

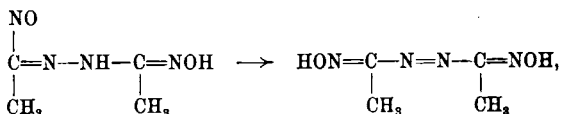
⁹⁾ Diese Annalen **214**, 341.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1482.

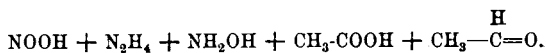
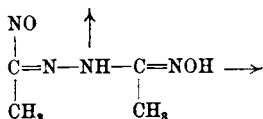
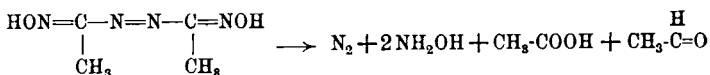


in neutraler Lösung die NO-Gruppe mit Wasserstoff als NOH, durch Säuren mit Hydroxyl als NOOH ab, eine Beobachtung, die ich noch bei andern Nitrosoverbindungen gemacht habe.

Im Zusammenhange mit diesen Thatsachen steht die Wahrnehmung, dass bei der Einwirkung von Säuren auf Azauroisäure höchstens geringe Mengen von Stickoxydul entweichen, während dagegen, was auch schon V. Meyer beobachtete, eine beträchtliche Quantität Stickstoff in elementarer Form weggeht. Dies scheint mir sicher darauf hinzudeuten, dass die Azauroisäure durch Wasserstoffionen partiell in den isomeren Azokörper zurückverwandelt wird,

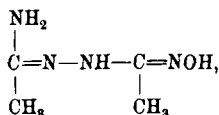


der allein beim Zerfall Stickstoff geben kann. Dass aber auch das normale Molekül zerlegt wird, darauf weist das Auftreten der salpetrigen Säure hin und ausserdem ein für den Constitutionsbeweis höchst wichtiger Befund, nämlich das Auftreten von *Hydrazin*, das also schon im Jahre 1882 V. Meyer unter den Händen gehabt hat. Ausserdem entstehen Essigsäure und Hydroxylamin (und wenig Ammoniak), so dass sich die beiden Wege der Spaltung folgendermassen ausdrücken lassen:



Von diesen Producten konnte nur der Acetaldehyd nicht in Substanz isolirt werden, wahrscheinlich wird er durch die höheren Stickoxyde oxydirt. Gleichzeitig mit diesen beiden Spaltungen findet in geringem Maassstabe die Spaltung unter Bildung von Leukazon und Stickoxydul statt.

Auch gegen Reductionsmittel verhält sich die Azaurolsäure der angenommenen Structur entsprechend; zwar liess sich auf keine Weise die zugehörige Amidoverbindung,

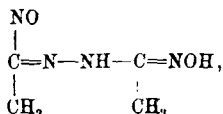


erhalten, sondern die labil sitzende Nitrosogruppe wird schon durch die gelindesten Reductionsmittel (Schwefelwasserstoff) als Ammoniak abgespalten und es entsteht ebenfalls das Leukazon, während ein Azokörper sich glatt zur Hydrazoverbindung reduciren lassen sollte.

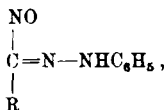
Leukazon.

Für die oben angenommene Structur des Leukazons spricht vor allem seine grosse Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien und seine grosse Aehnlichkeit mit ähnlichen stickstoffreichen Heteroringen der Tetrazin- und Triazolreihe. Wie diese bildet es mit Säuren wie mit Alkalien Salze, wie diese giebt es mit Silbernitrat ein schwer lösliches Additionsproduct. Gegen Reductionsmittel ist es höchst beständig. Auch seine Löslichkeitsverhältnisse stimmen aufs Haar mit denen jener Verbindungen überein. Schliesslich fügt sich zu diesen Argumenten der negative Beweis, dass für die Structur des Leukazons kein anderer, auch nur einigermassen plausibler Ausdruck gefunden werden kann.

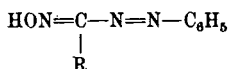
Mit dem Nachweise der Constitution der Azaurolsäure als Nitrosohydrazon,



wird diese Gruppe aliphatischer Azokörper in einen auffallenden Gegensatz gerückt zu einer Klasse von „gemischten Azokörpern“ von ähnlicher Constitution, die Bamberger¹¹⁾ aus Phenylhydrazonen mit salpetriger Säure dargestellt hat. Dabei entstehen zuerst die Nitrosoverbindungen,



die in einigen Fällen isolirt werden konnten, die aber mit grosser Leichtigkeit in die stabile Azoform

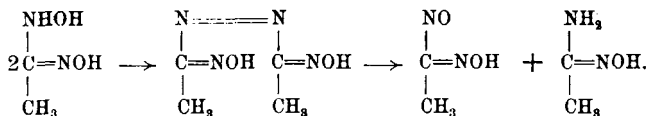


umgelagert werden können. Die Verhältnisse liegen also den hier beobachteten gerade entgegengesetzt. Die Erklärung für diesen Contrast liegt meines Erachtens in der Attraction der Doppelbindung durch den Benzolkern, wie sie in so vielen Fällen schon wahrgenommen worden ist; in Folge dessen wird in der gemischten Reihe die Azoform zur beständigen. Losgelöst von diesem Einfluss scheint bei der constitutiven Möglichkeit von Isomerie die Hydrazonform die stabile zu sein, sogar, wie im vorliegenden Falle, auf Kosten der sonst so schwer veränderlichen Isonitrosogruppe. Weitere Beobachtungen, die ich gemacht habe, bestätigen diese Abneigung gegen Symmetrie bei aliphatischen Azokörpern.

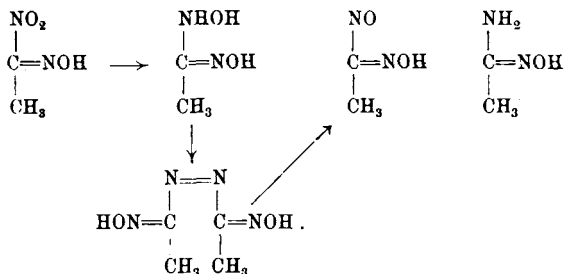
¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 58.

II. Ueber Aethylnitrosolsäure und Aethyloxyazaurolsäure.

Wie Dioxyguanidin¹²⁾ und Benzoxamidoxim¹³⁾ durch geeignete Behandlung mit Alkalien über die unbeständige Azoverbindung in Nitrosolsäure und Amidoxim umgesetzt werden konnten, so lässt sich auch *Acetoxamidoxim* glatt in *Aethylnitrosolsäure* und *Acetamidoxim* überführen:



Diese Reaction wurde schon beim Studium der Reductionsproducte der Aethylnitrolsäure entdeckt, indem die von der Azaurolsäure befreite Reductionsflüssigkeit, die nach der vorhergehenden Abhandlung bedeutende Mengen Oxyamidoxim enthält, beim kurzen Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, Soda oder Ammoniak, eine prachtvoll violettblaue Färbung annahm. Aus dieser Lösung des Alkalisalzes konnte das unlösliche Silbersalz isolirt werden, während das gleichzeitig entstandene Acetamidoxim in der Lauge gefunden wurde. Man kann also mit Natriumamalgam in höchst einfachem Prozess die Aethylnitrolsäure in alle theoretisch möglichen Reductionsproducte der Nitrogruppe verwandeln:



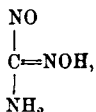
Wie wir weiter unten sehen werden, vervollständigt der ebenfalls erhältliche, allerdings nicht stabile Azoxykörper dieses

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1448.

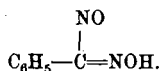
¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1481.

Bild. Bemerkenswerth ist namentlich die einfache Ueberführung der Nitrogruppe in die Nitrosogruppe.

Die *Aethylnitrosolsäure* steht an Beständigkeit in der Mitte zwischen den beiden bekannten Nitrosolsäuren, der Amidomethylnitrosolsäure

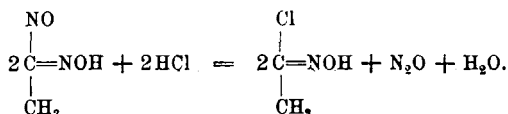


und der Benznitrosolsäure



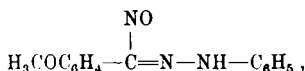
Sie lässt sich zwar nicht, wie jene, in freiem Zustande isoliren, indessen ist sie in Lösung längere Zeit haltbar. Ihre Salze sind recht stabil; charakteristisch ist das leicht isolirbare Silbersalz und das prächtig krystallisirte, ultramarinblaue Kaliumsalz.

Durch Mineralsäuren wird aus der Aethylnitrosolsäure hauptsächlich salpetrige Säure, daneben aber auch Stickoxydul abgespalten; Salzsäure, auch verdünnte, giebt bei dieser Reaction Acethydroxamsäurechlorid,



Mit Schwefelsäure entsteht hauptsächlich Essigsäure und Hydroxylamin. Die labile Haftung der NO-Gruppe äussert sich auch hier bei der Behandlung des Silbersalzes mit Jod; wie bei der Benznitrosolsäure¹⁴⁾ wird direct Stickoxyd abgespalten.

Eine ähnliche Beobachtung hat übrigens auch Bamberger¹⁵⁾ beim Nitrosoanisaldehydrazon,

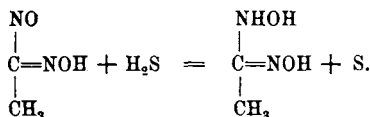


gemacht.

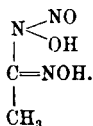
¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1488.

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 59, 70.

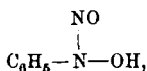
Reduction mit Schwefelwasserstoff führt wieder in Acetoxyamidoxim zurück,



Die Aethylnitrosolsäure lässt sich auch bei sehr vorsichtiger Oxydation aus Acetoxyamidoxim direct erhalten; während Chromsäure und Bleisuperoxyd versagten, bildet sie sich mit Brom in ziemlicher Menge. Interessant ist ihre Bildung aus dem Zerfall des Nitrosoacetoxyamidoxims,



Trotz stärkster Kühlung zerfällt diese Verbindung in neutraler Lösung unter Entwicklung von Stickoxydul und nitrosen Gasen, wahrscheinlich in Folge einer ähnlichen Zersetzung, wie sie Bamberger¹⁶⁾ beim Nitrosophenylhydroxylamin,



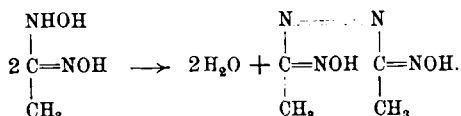
beobachtet hat. Wie hier Nitrosobenzol, so entsteht in meinem Falle neben Stickoxydul Aethylnitrosolsäure, deren theilweise Zerstörung das Auftreten nitroser Gase bedingt. Diese von dem Zerfall der Nitrosamine verschiedene Umsetzung scheint, wie ich mit Herrn Bauer zusammen auch am Benzoxamidoxim festgestellt habe, für die Nitrosohydroxylamine typisch zu sein.

Der Mechanismus der „Azosynthese“ und die Umwandlungen der Azogruppe.

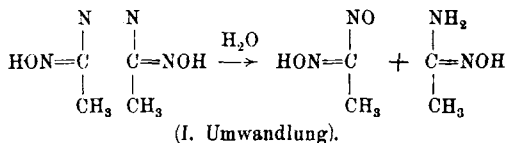
Das genaue Studium der hier obwaltenden Verhältnisse wurde mit synthetisch gewonnenem Acetoxyamidoxim vorgenommen, das zu diesem Zweck in einer Quantität von 200—300 g

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1554.

dargestellt wurde. Dabei war es möglich, die eigenthümliche Wirkung des Alkalis auf die Hydroxylamingruppe mit aller Deutlichkeit zu erkennen. Es zeigte sich, dass in der That, wie schon in den früheren Abhandlungen angenommen worden war, der erste Eingriff in einer Wasserabspaltung und in der Herstellung der Azobindung zwischen zwei Molekülen besteht:

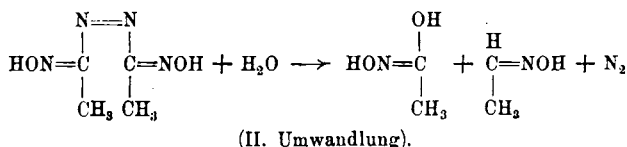


Dieser Vorgang findet bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Färbung und beträchtlichem calorischem Effect mit grosser Geschwindigkeit statt, bei starker Kühlung verläuft er im Zeitraum von mehreren Stunden. Die weitere Veränderung des an sich nicht isolirbaren Azokörpers erfolgt nun nach drei Richtungen, abhängig von der Concentration der Hydroxylionen und von der Temperatur. Mit verdünntem Alkali, namentlich Soda und Ammoniak, zerfällt er bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb kurzer Zeit glatt in Aethylnitrosolsäure und Acetamidoxim:

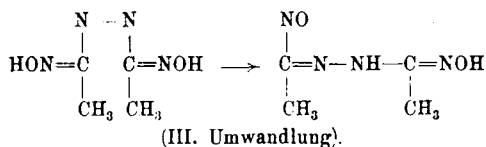


Starkes Alkali dagegen bewirkt gleichzeitig mit dieser Spaltung eine Zertrümmerung des Moleküls unter starker Stickstoffentwicklung. So konnten schon bei mässigem Erwärmen des Oxyamidoxims mit 20-procentiger Natronlauge — um diese Art der Spaltung in den Vordergrund zu drängen — 75 pC. des in Frage kommenden Stickstoffs quantitativ erhalten werden, ein definitiver Beweis für die primäre Bildung des Azokörpers. Diese Spaltung¹⁷⁾ verläuft unter gleichzeitiger Entstehung von Acethydroxamsäure und Acetaldoxim nach der Gleichung

¹⁷⁾ Analoge Spaltungen von Azokörpern haben Pinner (diese *Annalen* **297**, 265) und in der letzten Zeit Curtius (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 3414 und 3421) beobachtet.



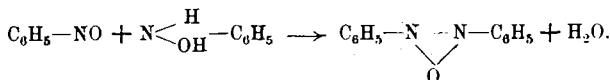
Die dritte Veränderung endlich, die durch *starkes* Alkali in der Kälte hervorgerufen wird, haben wir in der ersten Abhandlung kennen gelernt; es ist die Isomerisirung des Azokörpers zur Azaurolsäure unter Schiebung der Doppelbindung:



Neben dieser dritten Umwandlung schreitet, wie wir im Folgenden sehen werden, in geringem Umfange die hydrolytische Spaltung der Azogruppe her.

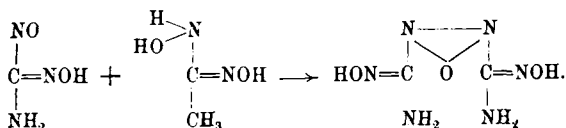
Ueber Aethyloxyaurolsäure.

Die im Vorhergehenden behandelten Umwandlungen des Acetoxyamidoxims bei der Berührung mit Hydroxylionen compliciren sich nun weiter dadurch, dass zwei der im Reaktionsgemisch vorhandenen Verbindungen weiter mit einander reagiren, nämlich die durch Azohydrolyse erzeugte Nitrosolsäure mit unverändertem Oxyamidoxim. Durch Wechselwirkung zwischen der Nitroso- und der Hydroxylamingruppe hat in der aromatischen Reihe Bamberger die Synthese von Azoxybenzol aus Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin bewirkt:

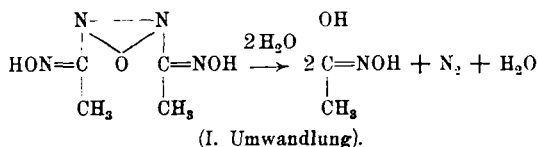


In gleicher Weise kann man, wie Herr Bauer unter meiner Leitung gefunden hat und wie wir in Bälde des Näheren mittheilen werden, Amidomethylnitrosolsäure und Dioxyguanidin zum Azoxydicarbonamidoxim¹⁸⁾ combiniren:

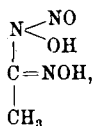
¹⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1452.



Auch ein gemischter Azokörper lässt sich aus Aethylnitrosolsäure und Dioxiguanidin oder aus den umgekehrten Oxydationsstufen der beiden Reihen erhalten. Versucht man aber, die gleichartigen Moleküle der Aethylnitrosolsäure und des Acetoxamidoxims in derselben Weise zu vereinigen, so bildet sich zwar auch sofort eine Azoxyverbindung, die aber selbst bei starker Kühlung glatt in Stickstoff und Acethydroxamsäure zerfällt:

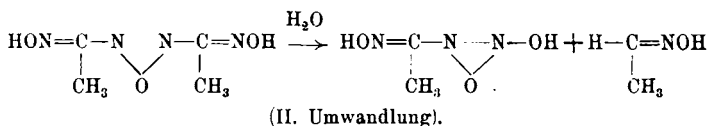


Wie beim entsprechenden Azokörper kann aber auch hier der Bestand des Moleküls theilweise oder ganz erhalten werden und zwar in interessanter Weise, je nachdem man mit verdünnter oder in stark alkalischer Lösung arbeitet: Wie der Azokörper durch ein Aequivalent Hydroxylionen in Nitrosolsäure und Amidoxim gespalten wurde, so findet auch hier bei der Azoxyverbindung eine partielle Zerlegung des Moleküls statt und zwar bleibt die Azoxygruppe an die eine Hälfte gekettet; es entsteht neben Acetaldoxim das Alkalisalz des schon erwähnten Nitrosoacetoxamidoxims,



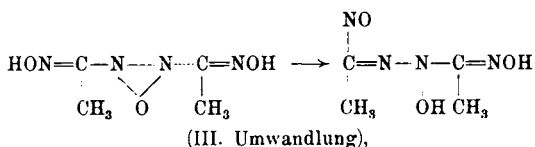
unter merkwürdiger innerer Verschiebung der Azoxygruppe¹⁹⁾. Der Gang der Spaltung ist wohl so zu denken:

¹⁹⁾ Den entgegengesetzten Uebergang eines Nitrosohydroxylamins in eine Azoxyverbindung glaubt Bamberger (Ber. d. deutsch. chem.



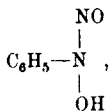
Dieses Alkalisalz kann auch durch directe Nitrosirung des Oxyamidoxims gewonnen werden.

Völlig erhalten lässt sich das Molekül, wenn man die Reaction der Bildung in stark alkalischer Lösung vor sich gehen lässt, und zwar erleidet hierbei die unbeständige Azoxyverbindung eine ganz analage Isomerisirung, wie wir sie bei der Entstehung der Azaurolsäure in der ersten Abhandlung kennen gelernt haben. Sie geht dabei in die stabilere Aethyloxyazaurolsäure über:

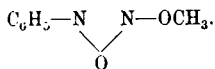


eine Verbindung, die bei der Synthese der Azaurolsäure aus Acetoxyamidoxim stets als Begleiterin auftritt und deren Diagnose und Abtrennung lange Zeit mit den grössten Hindernissen verknüpft war. Ihre nahen Beziehungen zur Azaurolsäure drücken sich darin aus, dass sie durch vorsichtige Reduction in sie

(Ges. **29**, 2413) bei der Methylierung des Nitrosophenylhydroxylamins,



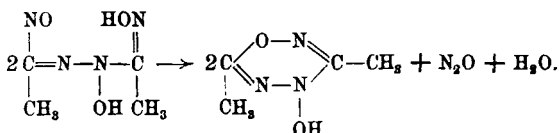
angetroffen zu haben; er giebt dem Aether die Structur der „tautomeren Nebenform“



Vergl. auch die Arbeiten von Angeli über die Bildung des Nitrosophenylhydroxylamins aus Nitrobenzol und Hydroxylamin, z. B. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1885.

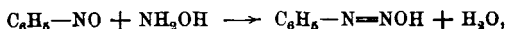
übergeführt werden kann. Ihr Aussehen und ihre Reactionen sind denen der Azaurolsäure sehr ähnlich, nur ist sie viel zersetzlicher. Durch Wasserstoffionen wird sie wie diese zur isomeren Azoxyverbindung zurückverwandelt, die fast quantitativ in Stickstoff, Essigsäure und Hydroxylamin zerfällt; jedoch wird in geringerem Betrage die Nitrosogruppe auch in Form von salpetriger Säure abgespalten.

Mit Wasser zerfällt sie ebenfalls ganz entsprechend der Azaurolsäure in Stickoxydul und die mit dem Leukazon correspondirende, farblose und höchst beständige Verbindung, das Oxyleukazon,

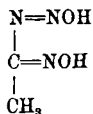


Dieses Oxyleukazon besitzt ebenfalls die amphotere Natur des Leukazons, giebt ganz ähnliche Reactionen, liess sich jedoch bis jetzt durch Reduction nicht sicher in diese überführen.

Der Versuch analog der Diazosynthesen von Bamberger,



durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Nitrosolsäure einen aliphatischen Diazokörper



zu synthetisiren, gab nur dessen Zerfallproducte: Stickstoff und Acethydroxamsäure.

Meine Arbeiten über die neue Synthese aliphatischer Azoverbindungen und über dessen Umwandlungen sind noch nicht so vollständig zur Reife gelangt, dass ich schon jetzt auf die nahe liegenden Beziehungen zu den Reductionsproducten der aromatischen Nitrokörper eingehen möchte, für deren Entstehungsweisen namentlich die wichtigen Arbeiten Bamberger's

so werthvolles Material geliefert haben. Hervorgehoben sei nur, dass die centrale Stellung des Phenylhydroxylamins in jenen Reactionen, noch ausgeprägter durch die enorm gesteigerte Reactionsfähigkeit, auch hier dem Hydroxylaminkörper zukommt. In welcher Weise die Disposition zur „Azosynthese“ von der Natur des Moleküls abhängt, muss die Fortsetzung der Untersuchung darthun; bis jetzt scheint es, dass sie nur Molekülen mit negativ substituierter Hydroxylamingruppe $R-NHOH$ zukommt, denen die Isomerisirbarkeit nach $HR = NOH$ fehlt.

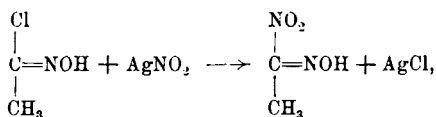
Experimenteller Theil.

I. Aethylazurolsäure.

Darstellung der Aethylnitrolsäure.

Die Verbindung wurde im Wesentlichen nach V. Meyer's Vorschrift²⁰⁾ gewonnen. Es empfiehlt sich, mässiges Kältemisch anzuwenden und nur einmal die angesäuerte Lösung wieder alkalisch zu machen. Die Aetherlösung wird dann mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum eingedampft. So wurden aus 30 g Nitroäthan 34 g reine Nitrolsäure erhalten.

Man kann auch die Methode Piloty's²¹⁾, die Umsetzung von Acethydroxamsäurechlorid mit Silbernitrit,



zur präparativen Gewinnung von Aethylnitrolsäure verwenden, indem man die Reaction mit einem kleinen Ueberschuss von Silbernitrit (15 pC.) bei der Siedetemperatur des Aethers vor sich gehen lässt; doch muss man durch Krystallisirproben die Umsetzung controlliren, weil bei zu langer Einwirkung Zersetzung unter Entwicklung nitroser Gase erfolgt. Die Ausbeute erreicht bei weitem nicht die theoretisch berechnete.

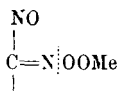
²⁰⁾ Diese Annalen **214**, 329.

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3155.

Azaurolsäure aus Aethylnitrolsäure.

Für dieses, in sehr wenig befriedigender Ausbeute entstehende Präparat wurde das Verfahren von V. Meyer in folgender Weise vortheilhaft modificirt. 3 g Aethylnitrolsäure werden, in 12 ccm Wasser + 2 ccm Alkohol suspendirt, mit 75 g 3 $\frac{1}{2}$ -procentigem Natriumamalgam im Kältegemisch von -10° langsam reducirt, so dass nach einer halben Stunde alles Amalgam eingetragen ist; nach einer weiteren halben Stunde trennt man das Quecksilber und wenig noch nicht zersetztes Amalgam von der schäumenden, dunkelrothen Lösung und säuert unter starker Kühlung mit 70-procentiger Essigsäure eben an. Nach zehn Minuten wird abgesaugt und das mit abgeschiedene Acetat mit Eiswasser gewegewaschen. Man erhält so völlig aschefreie Azaurolsäure in etwas besserer Ausbeute (aus 10 g im Durchschnitt 1,5 g).

Die Reinigung der Azaurolsäure geschieht am besten durch Krystallisation aus Methylalkohol, in dem sie auch in der Wärme ziemlich schwer löslich ist; beim Erkalten erscheint sie in breiten, orangerrothen Nadeln, die etwas Methylalkohol enthalten und theilweise verwittern. Man kann auch in verdünnter Natronlauge lösen und durch Einleiten von Kohlensäure in goldgelben Nadelchen wieder fallen. In Aether ist die Säure, im Gegensatz zu V. Meyer's Angaben, merklich löslich. Die wässrige Lösung der Salze gleicht in der Farbe aufs Haar den nitrolsauren Salzen, die ja auch den gleichen chromophoren Complex



enthalten. Mit überschüssiger Aetzlauge lässt sich die Azaurolsäure einige Zeit ohne Veränderung kochen; beim Ansäuern gewinnt man sie zum grössten Theil unzersetzt zurück.

Azaurolsäure und Wasser. In heissem Wasser ist die Azaurolsäure leicht löslich und lässt sich bei raschem Abkühlen

daraus umkrystallisiren. Erhält man einige Minuten im Sieden, so wird sie unter starker Gasentwicklung (Stickoxydul) zersetzt. Dieser Prozess wurde quantitativ verfolgt: 0,142 g gaben im Kohlensäurestrom 10,6 ccm N_2O (bei 15° und 733 mm Druck) über 25 pC. Kalilauge. Die in einer tarirten Schale auf dem Wasserbade eingedampfte Lösung gab 0,108 g reines Leukazon, das nach kurzem Stehen zu schönen, farblosen Krystallen erstarrte und durch Schmelzpunkt (157° nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether), sowie durch seine charakteristische Silbernitratdoppelverbindung identificirt wurde. Die gefundenen Mengen der Producte entsprechen der Gleichung



wenn man für die Absorption des Stickoxyduls eine Correctur anbringt; statt der geforderten 0,111 g Leukazon wurden 0,108 g gefunden.

Azaurolsäure und Salzsäure. Uebergiesst man gepulverte Azaurolsäure mit concentrirter Salzsäure, so tritt im ersten Moment wegen ihrer Schwerlöslichkeit keine Umsetzung ein. Bei gelindem Erwärmen schon erfolgt heftige Gasentwicklung und in wenigen Augenblicken hat man eine farblose Lösung. Das mit rothen Dämpfen gemischte Gas ist Stickstoff, der grosse Mengen NO_2 (starke Jodabscheidung) mit sich führt. Auch diese Reaction wurde quantitativ verfolgt:

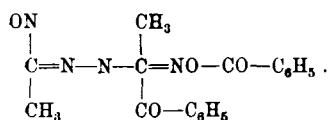
0,105 g Azaurolsäure wurden im CO_2 -Strome mit 20-procentiger Salzsäure in der Hitze zersetzt, dabei wurden 10,8 ccm Stickgas (bei 16° und 713 mm Druck) erhalten, das sind 11,2 pC., während beim Verlust eines ganzen Moleküls 19,5 hätten gefunden werden müssen.

Die Lösung wurde dann grösstentheils auf dem Wasserbade, zum Schluss im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali eingedampft und gab ein Gemisch von Chlorhydraten, während die gleichzeitig entstandene Essigsäure, die V. Meyer bei der gleichen Umsetzung isolirt hat, flüchtig gegangen ist. Es wurde nun mit wenig Natriumacetat versetzt und mit einer geringen

Menge Benzaldehyd aufs Wasserbad gebracht; die Lösung trübte sich alsbald und nach kurzer Zeit erschienen die gelben Flocken des Benzalazins, die abfiltrirt, in Aether aufgenommen, durch Schütteln mit Bisulfit von anhaftendem Benzaldehyd befreit und durch Krystallisation aus 80-procentigem Alkohol in irisirende, gelbe Schuppen vom scharfen Schmelzp. $93^{\circ}23$) verwandelt wurden. Schon bei schwachem Erwärmen mit 20-procentiger Schwefelsäure trat Bittermandelölgeruch auf und die Lösung zeigte die starke Reduktionskraft des Hydrazins gegen Fehling'sche Lösung. Schliesslich wurde in dem Filtrat vom Benzalazin noch eine geringe Menge Ammoniak und viel Hydroxylamin nachgewiesen. — Damit ist gezeigt, dass die Spaltung nach der im theoretischen Theile entwickelten Weise nach zwei Richtungen hin erfolgt.

Reduction. Die Beobachtungen, die V. Meyer bei der Reduction der Azaurolsäure machte, liessen sich in keiner Weise erweitern; ich erhielt auch das gegen Reduction beständige Leukazon, sogar bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff in der Kälte; dabei wurden zwei Mol. Schwefelwasserstoff verbraucht, entsprechend der Reduction von NO zu NH_3 . (0,4 g Azaurolsäure schieden 0,15 g Schwefel aus, anstatt 0,17 g.)

Dibenzoylazaurolsäure,



2 \times 0,3 g feingepulverte Azaurolsäure werden in 5 ccm Eiswasser mit 0,5 g Natriumbicarbonat versetzt, 2 ccm 10-procentige Sodalösung und dann unter gutem Schütteln tropfenweise Benzoylchlorid zugegeben, bis die Lösung sich entfärbt hat. Nach dreistündigem Stehen saugt man ab, trocknet den schmierigen Benzoylkörper im Vacuum (1 g), verreibt mit Aether, dann mit etwas warmem Alkohol und krystallisirt den Rest (0,5 g) aus Eisessig um. Man erhält so die Verbindung in schönen, glän-

²³⁾ Journ. f. prakt. Chem. **39**, 44 (1889).

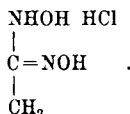
zenden, orangerothern, verfilzten Nadeln, die bei 210° unter Zersetzung zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich, auch in siedendem Alkohol löst sie sich kaum.

0,0624 g gaben 9 ccm Stickgas bei 20,5° und 718,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{18}O_4N_4$	
N	15,91	15,54

Aethylazaurolsäure aus Acetoxyamidoxim.

Salzsaures Acetoxyamidoxim,



Zu einer Lösung von 31 g Hydroxylamin in 625 ccm absolutem Methylalkohol lässt man im Kältegemisch 35 g Acethydroxamsäurechlorid²³⁾, verdünnt mit der gleichen Menge Methylalkohol, in lebhafter Tropfenfolge zutreten; bald scheidet sich Hydroxylaminchlorid in Massen ab. Nach drei Stunden saugt man davon ab (13 g) und dampft die Lösung im Vacuum auf circa 100 ccm ein. Dabei hüte man sich, allen Alkohol zu entfernen, weil die Base in trockenem Zustande sich nach wenigen Minuten in heftiger Explosion zersetzt. Ich musste diese Erfahrung zweimal mit der Vernichtung einer grösseren Materialmenge bezahlen.

Die concentrirte Lösung versetzt man nun zur völligen Abscheidung des Hydroxylaminchlorids mit 60 ccm absolutem Aether, filtrirt nach drei Stunden die klargewordene Lösung vom Salz (22 g) ab und lässt dann unter starker Kühlung 50 ccm 25-procentige alkoholische Salzsäure zutropfen. Dann giebt man noch 40 ccm trocknen Aether zu und lässt über Nacht stehen. Auf diese Weise kann man die letzten Mengen salzsauren Hydroxylamins abtrennen, dem allerdings schon etwas salzsaures

²³⁾ Piloty und Steinbock, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3115.

Acetoxyamidoxim beigemischt ist. Nun dampft man die filtrirte Lösung im Vacuum völlig zur Trockne und erhält so das Rohproduct schon in nahezu reinem Zustande (40 g = 86 pC. der Theorie). Zur vollkommenen Reinigung krystallisirt man aus der doppelten Menge absoluten Alkohols um (erste Krystallisation 18 g) und erhält so die Substanz in langen, glänzenden, farblosen Nadeln. Die Lauge wird im Vacuum auf ein Drittel eingeeengt, in der Hitze wieder fast vollständig gelöst und noch warm die zwei- bis dreifache Menge Aether zugegeben. Man gewinnt so fast die gesammte Substanz in reinem Zustande. Das Salz ist spielend löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol und Essigester (in unreinem Zustande wird es davon leichter aufgenommen), unlöslich in den übrigen Solventien. Es schmilzt unter Zersetzung bei 156°.

0,1629 g gaben 0,1138 CO₂ und 0,0851 H₂O.

0,1207 g „ 25,4 ccm Stickgas bei 20° und 703 mm Druck.

0,1122 g „ 0,127 AgCl.

	Berechnet für C ₂ H ₇ O ₂ N ₂ Cl	Gefunden
C	18,97	19,05
H	5,54	5,80
N	22,13	22,23
Cl	28,07	28,00

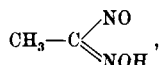
Mit Eisenchlorid giebt die Substanz intensive Blaufärbung. Die Lösung scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung sofort Silber aus, dagegen entsteht mit Fehling'scher Lösung sofort die intensiv rothe Farbe eines Kupfersalzes. Ueber die Reactionen mit Alkalien, die zum Nachweis der Substanz sehr geeignet sind, vergl. das Spätere. Charakteristisch ist das dunkelbraune Kupfersalz, das aus der Lösung des Chlorhydrats mit Kupferacetat in krystallinischer Form sich abscheidet. Nach der Analyse hält es zwei Mol. Wasser gebunden.

0,1058 g gaben 0,043 CuO.

	Berechnet	Gefunden
	C ₂ H ₄ O ₂ N ₂ Cu + 2 H ₂ O	
Cu	33,69	34,29

Beim Erwärmen — in der ursprünglichen Suspension — wird es rasch unter heftiger Gasentwicklung zersetzt; es bilden sich Stickstoff, salpetrige Säure, Essigsäure und Kupferchlör, das in der farblosen Lösung suspendirt bleibt. Die salpetrige Säure wurde in allen Fällen, wo es sich um Identificirung der Substanz handelte, im Reagensglase durch ein aufgelegtes mit Jodkalium getränktes Stück Filtrirpapier rasch nachgewiesen. Gegen Mineralsäuren ist die Base ziemlich beständig; im Vacuum lässt sie sich mit concentrirter Salzsäure ohne Veränderung eindunsten, auf dem Wasserbade wird sie zum Theil unter Hydroxylaminverlust zersetzt.

Die freie Base ist ebenso, wie das Dioxyguanidin, unbeständig. Setzt man sie aus dem Salze mit der berechneten Menge Soda in Freiheit, so erhält man ein öliges Product, das sich an der Luft bald färbt und rasch der Zersetzung anheim fällt. Bei grösseren Mengen erfolgt diese mit explosionsartiger Heftigkeit. Die meisten Oxydationsmittel führen zur Essigsäure, nur Bromwasser lässt die Aethylnitrosolsäure,



entstehen.

Aethylazaurolsäure aus Acetoxyamidoxim.

20 g salzsaures Oxyamidoxim werden, in acht Portionen zu je 2,5 g in 4 ccm Wasser gelöst, im Kältegemisch mit je 7,5 ccm 40-procentiger Natronlauge tropfenweise versetzt; dabei darf nur äusserst geringe Gasentwicklung auftreten; die Lösungen färben sich dunkel orangeroth. Nach zweistündigem Stehen im Kältegemisch, einer weiteren in Eis und dann noch zwei bis drei Stunden bei Zimmertemperatur wird unter starker Kühlung mit der eben nöthigen Menge 70-procentiger Essigsäure angesäuert, wobei sich das Reactionsproduct unter gehörigem Schäumen in gelben Nadelchen abscheidet. Man saugt ab, wäscht mit Eiswasser und erhält so aus 20 g 2,5—3,5 g Rohproduct, das bei einer Reihe von Darstellungen sich constant bei 108—110°

zersetzte und den Eindruck völliger Einheitlichkeit macht. In Wirklichkeit ist es ein Gemisch von Oxyazaurolsäure und Azaurolsäure, in dem die letztere vorwiegt. Arbeitet man mit schwächerer Natronlauge, so erhält man, wie im theoretischen Theile ausgeführt ist, mehr Oxyazaurolsäure. Zur Trennung löst man das Gemisch in der Wärme in der nöthigen Menge Methylalkohol und setzt noch warm ein Drittel des Volumens an Wasser zu. Dabei krystallisirt nach kurzer Zeit eine Fraction auch unter dem Mikroskop vollkommen einheitlich erscheinender Nadeln aus, die bei $120\text{--}125^{\circ}$ schmelzen und an Azaurolsäure reicher sind. Dieser Prozess wird wiederholt und die so erhaltene zweite Fraction aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt. Man erhält so die Azaurolsäure rein in glänzenden, orangerothen Spiessen, die sich scharf bei 142° zersetzen und die im Gegensatz zu der verunreinigten Azaurolsäure in Methylalkohol ziemlich schwer löslich sind. Die Krystalle scheinen Methylalkohol zu enthalten, da sie, ohne an Reinheit zu verlieren, theilweise verwittern. Die Identität mit der aus Aethylnitrolsäure entstehenden Azaurolsäure wurde durch Mischprobe (scharf bei 142°), durch Ueberführung in das Leukazon (Schmelzpunkt, Silbernitratdoppelverbindung) und durch eine Stickstoffbestimmung sicher gestellt.

0,1008 g gaben 35,7 ccm Stickgas bei $18,5^{\circ}$ und 713 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$	
N	38,88	38,36

Ausserdem gab die Verbindung die Eisenchlorid- und die weniger charakteristische Reaction mit Phenol und Schwefelsäure, die auch V. Meyer erwähnt.

Zur *präparativen Darstellung* der Azaurolsäure reducirt man die Oxyazaurolsäure im primären Reaktionsgemisch, indem man unter starker Kühlung zu einer Portion 15 g $3\frac{1}{2}$ -procentiges Natriumamalgam einträgt. Nach dem Ansäuern bekommt man so die Azaurolsäure in einem Zustande, aus dem sie durch

einmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol vollkommen rein erhalten wird.

Die Reducirbarkeit der Oxyazaurolsäure bildet den Grund dafür, dass V. Meyer nach seinem Verfahren nur Azaurolsäure erhielt.

II. Aethylnitrosolsäure und Aethyloxyazaurolsäure.

Aethylnitrosolsäure aus Aethylnitrolsäure.

Die schwach essigsäure Reductionsflüssigkeit, aus der die Azaurolsäure isolirt ist (vergl. Seite 83), wird zur Reinigung dreimal mit Aether ausgeschüttelt, der noch geringe Mengen dieser Säure aufnimmt, dann mit einem kleinen Ueberschuss von Soda auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, wobei die Lösung einen tiefblauen Ton annimmt. Man lässt erkalten, überschichtet mit Aether und macht unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure eben schwach sauer. Durch fünfmaliges Ausäthern gewinnt man die grünblau gefärbte Lösung der Aethylnitrosolsäure, die nun in ihr Ammoniumsalz übergeführt wird. Zuerst stumpft man mit ganz verdünntem Ammoniak die geringe Menge Essigsäure ab, die mit in den Aether gegangen ist, bis die Blaufärbung eben beginnt. Dann wird mit kleinen Mengen Ammoniak so oft ausgeschüttelt, bis keine Färbung mehr auftritt. Die vereinigten Ammoniakauszüge werden nun im Vacuum von Aether und einem etwaigen Ueberschuss an Ammoniak befreit und dann mit Silbernitratlösung bis zur Farblosigkeit versetzt; dabei fällt sofort das braungelbe Silbersalz in krystallinischer Form aus, unlöslich in einem geringen Ueberschuss von Ammoniak, leicht, mit blauer Farbe, löslich in der concentrirten Base. Es ist analysenrein, in trockenem Zustande lehmbraun mit schwachem Bronzeglanz, auf dem Platinblech verpufft es, im Schmelzröhrchen zersetzt es sich bei 120° . Aus $2\frac{1}{2}$ g Aethylnitrolsäure wurden durchschnittlich 0,8 bis 1 g Silbersalz erhalten.

I. 0,1235 g gaben 0,0564 CO_2 und 0,0202 H_2O .

0,1664 g „ 22,2 ccm Stickgas bei 19° und 716 mm Druck.

0,1630 g „ 0,1189 AgCl.

II. 0,1309 g „ 0,0946 AgCl.

	Berechnet für $C_2H_3O_2N_2Ag$	Gefunden	
		I.	II.
C	12,31	12,45	—
H	1,54	1,82	—
N	14,36	14,45	—
Ag	55,38	54,90	54,39

Mit Jod entwickelt das Silbersalz reines Stickoxyd.

0,44 g verbrauchten in trockenem Benzol suspendirt 0,28 g Jod; dabei wurden 51 ccm NO erhalten, etwa 13 pC., während sich 15,4 berechnen. Das stechend riechende Oel, das im Benzol zurückblieb, vielleicht Acetonitriloxyd, $CH_3-C \equiv N \cdot O$, wurde vorerst nicht untersucht.

Das neben der Aethylnitrosolsäure entstandene Acetamidoxim wurde nach der im Weiteren zu beschreibenden Methode isolirt und nachgewiesen.

Acetoxyamidoxim und Alkali.

1. Acetoxyamidoxim und verdünnte Alkalien.

Giebt man zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats in der Kälte die berechnete Menge (zwei Mol.) Natronlauge, so erhält man sofort eine braunstichig orangefarbene Lösung, deren Ton nach etwa einer Stunde rein violettblau geworden ist; durch Eintauchen ins Wasserbad kann man die Reaction so beschleunigen, dass sie nach einer Minute schon vollendet ist. Eine geringe Stickstoffentwicklung tritt dabei stets auf, in Folge der Einwirkung von gebildeter Nitrosolsäure auf unverändertes Oxyamidoxim, wobei durch die erhöhte Temperatur der Azoxykörper zerstört wird (vergl. das Nähere über diese Reaction).

Zur präparativen Darstellung der Nitrosolsäure bzw. des Silbersalzes versetzt man die wässrige Lösung von 5 g salzsaurem Acetoxyamidoxim bei 30° mit 40 ccm einer 15-procentigen Sodalösung. Man setzt fünf Minuten aufs siedende Wasserbad und behandelt die erkaltete Lösung, wie oben angegeben. Die Umsetzung vollzieht sich auch in der Kälte; nach ein-

stündigem Stehen ist ihr Ende erreicht. Nach der oben beschriebenen Methode erhält man daraus 2,5 g äthylnitrosolsaures Silber, etwa 60 pC. der theoretischen Ausbeute.

Zur Isolirung des gleichzeitig gebildeten *Acetamidoxims* wurde die schwach saure Lauge mit Soda eben alkalisch gemacht, im Vacuum zur völligen Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol der Rückstand in der Kälte ausgezogen; Zusatz einer geringen Menge von Aether bewirkte die völlige Abscheidung von etwas aufgelöstem organischen Salz. Das im Vacuum eingedampfte Extract hinterliess das Amidoxim in langen, farblosen Platten, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus wenig Alkohol rein waren. Schmelzp. 135° unter schwacher Zersetzung ²⁴⁾.

Das Präparat gab die charakteristische Eisenchloridfärbung, mit Silbernitrat trat nach kurzer Zeit Silberabscheidung ein, mit Natronlauge erwärmt entwickelte sich Ammoniak. Der Geschmack des Acetamidoxims ist süß.

Die freie *Aethylnitrosolsäure* hält sich nur in Lösung. Beim Eindampfen, auch im Vacuum, bleibt ein stechend riechendes Oel, das nicht mehr ihre Reactionen giebt. Mit Eisenchlorid giebt ihre Lösung eine charakteristische Braungrünfärbung. Angesäuerte Jodkaliumlösung wird nicht, wie von der Benznitrosolsäure sofort, sondern erst nach einigen Augenblicken unter Jodabscheidung gebräunt.

Zur *Reduction* wurden 0,4 g Silbersalz in 10 ccm Wasser suspendirt und circa eine Stunde lang ein langsamer Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Dann wurde der Schwefelwasserstoff im Vacuum verjagt, die milchige Lösung durch Schütteln mit etwas Thierkohle geklärt und auf Oxyamidoxim geprüft. Sie gab die blaue Eisenchloridreaction, Blaufärbung mit Ammoniak und Soda, mit Kupferacetat das braune Kupfersalz, das sich unter Entwicklung von salpetriger Säure beim Kochen zersetzte. Auch der Schmelzpunkt des durch Eindunsten der schwach salzsauer

²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2748.

gemachten Lösung erhaltenen Chlorhydrats war der richtige (153—154°).

Aethylnitrosolsaures Kalium.

Zur Isolirung dieses schönen Salzes ist es nöthig, die gegebene Vorschrift — nach vielen Versuchen die einzig praktikable — genau einzuhalten.

8 mal 0,5 g salzsaures Oxyamidoxim wurden in Reagirgläsern in je 2 ccm absolutem Alkohol heiss gelöst, dann in Eiswasser rasch gekühlt und ehe das Salz wieder auskrystallisirt unter tüchtigem Schütteln mit je 1 ccm 25-procentigem methylalkoholischem Kali versetzt, bis gerade die violette Färbung einzutreten beginnt. Jetzt giebt man 1 ccm absoluten Aether zu, theils zur völligen Abscheidung des Chlorkaliums, theils zur Mässigung der Temperatur bei der folgenden Operation. Man saugt nun ab, spült und wäscht mit wenig Alkohol-Aether (1:3), erwärmt dann das kaum gefärbte Filtrat einen Moment über der Flamme und lässt nun weitere 0,8 ccm alkoholisches Kali in drei Portionen zutropfen. An der Einfallstelle färbt sich die Lösung tiefbraun (Azokörper), ein Ton, der beim Umschütteln unter heftigem Sieden des Aethers in ein schönes tiefes Dunkelblau überschlägt. Diese zweite Zugabe muss in wenigen Secunden erledigt sein. Man lässt nun bei gewöhnlicher Temperatur erkalten, bringt aber dann sofort in Eis. Bis hierher verarbeitet man alle acht Portionen vom Lösen in Alkohol an nach einander, d. h. die Procedur wird bei jeder vollständig durchgeführt. Hierauf wird der Inhalt der acht Reagirgläser — für die zweite Manipulation nimmt man am besten solche mit grossem Lumen — in einem Erlenmeyer von circa 200 ccm vereinigt und durch einen Trichter unter gutem Schütteln in ziemlich raschem Strahl mit 80 ccm absoluten Aethers versetzt. Die stark getrübe Lösung wird nun schnell tüchtig durchgeschüttelt und ohne Zaudern durch ein Faltenfilter gejagt. Nach kurzer Zeit, bisweilen schon während des Filtrirens, scheidet sich das Kaliumsalz in ausser-

ordentlich schönen, tiefblauen, breiten Krystallschuppen ab. Es ist alsbald analysenrein.

I. 0,104 g gaben 0,0071 K_2SO_4 .

II. 0,0586 g „ 0,0407 K_2SO_4 .

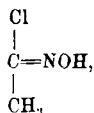
	Berechnet für $C_3H_3O_2N_2K$	Gefunden	
		I.	II.
K	30,95	30,60	31,13

Im Schmelzpunktröhrchen verpufft das Salz bei 207° unter lautem Knall mit solcher Heftigkeit, dass Schwefelsäure aus dem Kölbchen geschleudert wurde. Seine Explosivität ist bedeutend grösser, als die des Silbersalzes, was merkwürdig erscheint und wohl mit dem tiefer liegenden Zersetzungspunkte des Silbersalzes (120°) zusammenhängt; auch das nachher zu beschreibende Quecksilberoxydsalz, ist, wahrscheinlich aus dem gleichen Grunde, weit weniger explosiv.

Die Ausbeute nach dem beschriebenen Verfahren beträgt 0,6—0,8 g; dabei kann man durch Ausschütteln der Lauge auf dem bekannten Wege noch eine lohnende Menge Silbersalz gewinnen, so dass sich die Menge der gebildeten Nitrosolsäure auf 40—50 pC. der Theorie stellt.

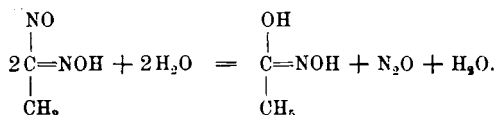
Schwermetallsalze. Mit Kupferacetat entsteht ein braunes Kupfer-, mit Bleiacetat ein gelbes Bleisalz, das Mercurosalz ist gelbbraun, das Nickelsalz dunkelbraun. Das Mercurisalz krystallisirt auf Zusatz von Sublimat- oder Mercurinitratlösung zur Lösung des Kaliumsalzes langsam in schönen, bernsteingelben Nadeln aus, die sich aber nach kurzer Zeit dunkler färben.

Von den *Reactionen der Aethylnitrosolsäure*, die mit dem Kaliumsalz angestellt wurden, sei das Verhalten gegen Säuren erwähnt. Siebenprocentige Salzsäure macht die Nitrosolsäure frei, die mit blaugrüner Farbe gelöst bleibt. Schon beim schwachen Erwärmen tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von Stickoxydul und nitrosen Gasen. Nach Vertreibung der letzteren macht sich beim weiteren Erwärmen der heftige Geruch des Acethydroxamsäurechlorids,



bemerkbar; der eingedampfte Rückstand enthält viel Hydroxylaminchlorhydrat, das durch Reduction Fehling'scher Lösung und durch Wechselwirkung mit Kupferacetat erkannt wurde. Diese sehr charakteristische Reaction beruht darauf, dass Cuprisalz durch Hydroxylaminchlorhydrat nach kurzer Zeit reducirt wird. Hier scheidet sich bei schwachem Erwärmen augenblicklich Cuprochlorid ab, während massenhaft Stickstoff entweicht.

Mit Essigsäure wird aus der Aethylnitrosolsäure beim Erwärmen nur wenig salpetrige Säure, hauptsächlich Stickoxydul freigemacht unter Bildung von Acethydroxamsäure,



Diese wurde durch die intensive, auch bei Anwesenheit von freier Salzsäure beständige Kirschrothfärbung mit Eisenchlorid und durch ihr charakteristisches, spinatgrünes Kupfersalz (vergl. unten) erkannt.

Aethylnitrosolsäure aus Nitrosoacetoxyamidoxim.

Versetzt man eine wässrige Lösung von salzsaurem Acetoxyamidoxim mit der berechneten Menge gelösten Natriumnitrits, so tritt auch bei starker Kühlung (-12°) unter heftigem Aufbrausen — das Gas wurde über Kalilauge aufgefangen und als Gemisch von Stickoxyd und Stickoxydul erkannt — und Entwicklung rother Dämpfe Zersetzung ein; die Lösung färbt sich blaugrün. Durch rasches Ausäthern kann man daraus die Nitrosolsäure isoliren, die dann durch ihre charakteristischen Reactionen nachgewiesen wurde.

Auf dem Wege der Oxydation wird die Nitrosolsäure aus dem Oxyamidoxim am besten durch Bromwasser erhalten und in der eben angeführten Weise extrahirt und nachgewiesen.

2. Acetoxyamidoxim mit starkem Alkali bei höherer Temperatur.

Wenn man die Einwirkung von concentrirtem Alkali auf das Oxyamidoxim nicht durch Kühlung in die Bahn der Azaurolsäurebildung lenkt, so zerfällt der zuerst gebildete Azokörper der Hauptmenge nach in Stickstoff, Acethydroxamsäure und Acetaldoxim, wie diess im theoretischen Theile auseinandergesetzt ist. Bei einem quantitativen Versuche, bei dem 0,4 g Acetoxyamidoximchlorhydrat mit einem Ueberschusse von 20-procentiger Natronlauge unter Erwärmen in Reaction gebracht wurden, wurden trotz der schwierigen Versuchsbedingungen — alkalische Lösung in CO₂-Atmosphäre und in Folge dessen Abschwächung der Alkaliwirkung — 30,0 ccm Stickstoff (bei 16° und 725 mm Druck) aufgefangen, das sind 75 pC. der nach der obigen Spaltung möglichen Menge. Dass die Umsetzung in der Wärme wohl vollständig in diesem Sinne verläuft, zeigt der Versuch im Reagensglase, der nach kurzem Kochen eine farblose Lösung giebt, während die Producte der beiden andern Veränderungsmöglichkeiten (Azaurolsäure und Aethylnitrosolsäure) beständige, gefärbte Salzlösungen geben müssten.

Die Isolirung der Acethydroxamsäure, die in der Hitze gegen Aetzlaugen unbeständig zu sein scheint, gelang beim Arbeiten bei mittlerer Temperatur. 0,5 g salzsaures Oxyamidoxim in 2 ccm Wasser wurden mit 2 ccm 25-procentiger Natronlauge versetzt, wobei sofort Braunorangeröthung und heftige Reaction unter Aufschäumen und starker Erwärmung erfolgt. Man lässt die Temperatur nicht höher steigen, als man mit der Hand leicht ertragen kann und säuert nach 15 Minuten die gelb gewordene Lösung mit starker Essigsäure unter Kühlung an. Es wurde nun zuerst nachgewiesen, dass kein verändertes Oxyamidoxim mehr vorhanden war, indem eine

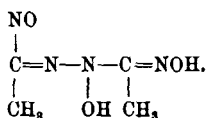
Probe der Lösung mit etwas Salzsäure ²⁵⁾ kurz gekocht und dann mit Soda auf Blaufärbung geprüft wurde, eine Prüfung, die wie ein späterer Versuch zeigte, schon eine halbe Minute nach dem Zusammenbringen von Oxyamidoxim und Alkali negativ ausfällt; so rasch geht die Umsetzung vor sich.

Die Acethydroxamsäure wurde nun, nachdem die Lösung zur Entfernung von etwas mitgebildeter Azaurolsäure dreimal ausgeäthert worden war, mit Kupferacetat isolirt und das Kupfersalz mit einem auf anderem Wege erhaltenen, analysirten Muster verglichen. Es gab die gleichen Reactionen: Eisenchloridfärbung in salzsaurer Lösung, Essigsäure und Hydroxylamin beim Kochen mit Säuren.

Schwieriger war der Nachweis des Acetaldoxims, der nicht scharf geführt werden konnte. In dem Aetherauszuge der angesäuerten Lösung wurde die Substanz vermuthet und dieser daher zur Abtrennung der Azaurolsäure mit Sodalösung durchgeschüttelt, bis keine Färbung mehr auftrat. Der eingedampfte Aether hinterliess nun ausser dem vermutheten Acetaldoxim das durchdringend riechende Acetamid, das in geringer Menge stets bei den gebildeten Reactionen auftritt. Daher konnte beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure der charakteristische Aldehydgeruch nicht bestimmt wahrgenommen werden, während sich Hydroxylamin in der Säure vorfand. Dagegen kann man den Acetaldehyd ganz deutlich durch den Geruch wahrnehmen, wenn man die bei mittlerer Temperatur umgesetzte Oxyamidoxim-Alkalilösung gleich mit Schwefelsäure ansäuert und kocht. Es scheint, dass das Acetaldoxim bei längerem Verweilen im Reaktionsgemisch Nebenreactionen eingeht.

Stets bildet sich aus Acetoxamidoxim und starkem Alkali in geringerer Menge auch Ammoniak, ohne Zweifel in Folge der weiteren Zersetzung des gebildeten Acetamidoxims.

²⁵⁾ Hierdurch werden alle anderen, in alkalischer Lösung färbenden Säuren, ausser dem Oxyamidoxim, zerstört.

Oxyazaurolsäure,

Diese Säure ist aus dem Gemisch mit Azaurolsäure, wie es bei der oben beschriebenen Umsetzung entsteht, nur mit ausserordentlichen Opfern an Material einigermaßen rein zu erhalten. Zu diesem Zwecke verdampft man den Methylalkohol aus den sich rasch zersetzenden Filtraten im Vacuum, wobei ein an Oxyazaurolsäure angereichertes Gemisch der beiden Verbindungen in schönen Nadelchen entsteht. Diese Fraction (vom Zersetzungsp. 102—103°) muss nun wieder wie oben aus Methylalkohol-Wasser umkrystallisirt werden und wird dann nach zweibis dreimaliger Wiederholung dieser Operation nahezu rein, wie daraus hervorgeht, dass sie beim Kochen mit Wasser reines Oxyleukazon liefert. Zur Gewinnung der Säure lässt man salzsaures Acetoxyamidoxim auf Aethylnitrosolsäure in alkalischer Lösung einwirken: 0,5 g äthylnitrosolsaures Kali, in wenig Wasser gelöst, werden mit 4 ccm 40-procentiger Natronlauge gemischt und im Kältegemisch mit einer concentrirten Lösung von 0,55 g salzsaurem Acetoxyamidoxim versetzt. Sofort schlägt die Farbe unter ganz geringer Gasentwicklung in Orangebraun um, man lässt eine Stunde in der Kältemischung und eine weitere bei Zimmertemperatur stehen und säuert unter starker Kühlung mit 70-procentiger Essigsäure an. Dabei wird die Oxyazaurolsäure in hellgelben Nadelchen abgeschieden, die sich in den stark auftretenden Schaum einbetten. Nach dem Absaugen und zweimaligem Waschen mit Eiswasser ist der Körper nahezu rein (0,4 g = circa 60 pC. der Theorie); zur völligen Reinigung löst man in Aether, versetzt mit Gasolin bis zur Trübung und erhält so feine, hellgelbe Nadelchen. Ganz reine Substanz erhält man, wenn man schon nach einstündigem Stehen im Kältegemisch ansäuert; jedoch geht diese Art der Darstellung auf Kosten der Ausbeute, da ein grosser Theil der

leicht zersetzlichen Azoxyverbindung noch nicht umgelagert ist. Die erste Analyse wurde mit derartig gewonnenem Rohproduct, die zweite mit umkrystallisirter Substanz ausgeführt.

0,1226 g gaben 0,1336 CO₂ und 0,0587 H₂O.

0,0819 g „ 25,9 ccm Stickgas bei 13° und 714 mm Druck.

0,1500 g „ 0,1666 CO₂ und 0,0717 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₃ H ₈ O ₃ N ₄		
C	30,00	29,72	30,29
H	5,00	5,32	5,33
N	35,00	35,07	—

Die Substanz zersetzt sich bei 106—108° unter Aufschäumen. Sie ist bedeutend leichter löslich als Azaurolsäure, leicht in warmem Wasser, ziemlich leicht in Aether, sehr leicht in Alkohol, kaum in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Mit Eisenchlorid giebt sie die gleiche Farbreaction, wie Azaurolsäure, erst schwache Rothbraunfärbung, die sich beim Stehen bald vertieft. Infolge ihrer Leichtzersetzlichkeit giebt sie — im Gegensatz zur Azaurolsäure — sofort die Liebermannsche Reaction; sie wird beim Eintragen in Phenol-Schwefelsäure alsbald unter heftiger Reaction zerstört, die Lösung färbt sich erst grün, nach einigem Stehen dunkelblau, beim Verdünnen roth und mit Alkalien wieder blau.

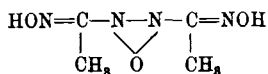
Die Oxyazaurolsäure ist, ebenso wie die Azaurolsäure in Soda löslich, doch mit stumpferer Farbe als diese; auch die Lösungen der freien Säure sind heller im Ton. Durch Alkalien wird sie — im Gegensatz zur Azaurolsäure — bei längerem Stehen und auch beim Erhitzen zersetzt. Auffallend ist die Zersetzlichkeit der gelösten Säure. Sucht man sie aus der methylalkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser wieder auszufällen, so krystallisirt unter fortwährender Stickoxydulentwicklung nur eine geringe Menge in schönen, goldgelben Nadeln aus. Der Hauptantheil geht in Oxyleukazon über; Durch Reduction kann die Oxyazaurolsäure in Azaurolsäure übergeführt werden. Zu diesem Behuf wurden 0,2 g fein gepulvert in

2 ccm Wasser suspendirt und unter starker Kühlung 2 g $3\frac{1}{4}$ -procentiges Natriumamalgam im Verlaufe von zehn Minuten unter Schütteln eingetragen. Die Säure löst sich allmählich mit gelber Farbe, die im Laufe der Reduction in die orangeroth des azaurolsauren Salzes übergeht. Wenn beinahe alles Amalgam zergangen und die Lösung hoch orangeroth geworden ist, trennt man vom Quecksilber und säuert mit starker Essigsäure an. Ohne Schäumen fällt die Azaurolsäure in gelben Nadelchen vom Zersetzungsp. $125-127^{\circ}$ aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol sich bei 142° zersetzen und alle Reactionen dieser Verbindung zeigen.

Gegen Säuren ist die Oxyazaurolsäure noch weit empfindlicher, als die Azaurolsäure; beim Uebergiessen mit starker Salzsäure zersetzt sie sich explosionsartig. Auch von verdünnter Salzsäure wird sie rasch unter Stickstoffentwicklung zu farblosen Spaltungsproducten gelöst; dabei tritt salpetrige Säure in geringer Menge auf. Der Stickstoff wurde quantitativ bestimmt.

0,150 g gaben 22,6 ccm Stickgas bei 17° und 725 mm Druck.

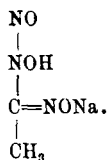
Das sind 16,7 pC. an absplaltbarem Stickstoff, während sich 17,5 pC. berechnen. Möglicherweise enthielt er etwas Stickoxydul beigemengt. Die Acethydroxamsäure, die nebenbei noch entsteht, wurde durch Spaltung in Essigsäure und salzsaures Hydroxylamin nachgewiesen. Somit wird die Oxyazaurolsäure durch Säuren in den Azoxykörper



umgelagert, der in Stickstoff und Acethydroxamsäure zerfällt (vergl. unten).

Wenn man die salzsaure Lösung im Vacuum eindampft, lässt sich die Acethydroxamsäure als solche conserviren und in der bekannten Weise identificiren.

Bei einem zweiten Versuche mit nicht völlig reiner Substanz gaben 0,202 g 32 ccm Stickgas (bei 15° und 720 mm Druck) = 17,4 pC. Der Rückstand enthielt wenig Oxyleukazon.

Nitrosoacetoxyamidoximnatrium,

Lässt man die Reaction zwischen äthylnitrosolsaurem Salz und Acetoxyamidoxim in verdünnt alkalischer Lösung (zwei Mol. NaOH) unter mässiger Kühlung vor sich gehen, so erhält man anstatt der Oxyazaurolsäure das halbseitige Spaltungsproduct des Azoxykörpers, das angeführte Salz. Es krystallisirt nach mehrstündigem Stehen in perlmutterglänzenden Schuppen aus, die sich wie Talk anfühlen. Es zersetzt sich über 250° unter Verpuffung. Beim Kochen mit Wasser wird es langsam zersetzt.

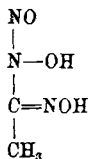
0,1019 g gaben 0,0508 Na₂SO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂ H ₄ O ₃ N ₃ Na	
Na	16,31	16,15

Beim Ansäuern wird es sofort unter Entwicklung von salpetriger Säure und Stickoxydul zersetzt; mit Salzsäure tritt der heftige Geruch des Acethydroxamsäurechlorids auf. Ausserdem bildet sich Acethydroxamsäure, die durch ihre Eisenchloridreaction und ihr Kupfersalz nachgewiesen wurde. Dampft man die saure Lösung ein, so findet man viel Hydroxylamin.

Die Erscheinungen sind die gleichen, wie bei der Nitrosirung des Acetoxyamidoxims (siehe oben).

Die Constitution des Salzes konnte direct bewiesen werden durch einwandfreie Synthese aus salzsaurem Acetoxyamidoxim und Natriumnitrit; den unbeständigen Nitrosokörper

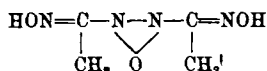


(vergl. Seite 95) kann man festhalten, wenn man vor dem

Zusammenbringen der Componenten Natriumacetat zusetzt. Nach einigem Stehen im Kältgemisch krystallisirt dann das Natriumsalz in feinen Schuppen aus, vollkommen identisch mit dem beschriebenen Salz.

In geringer Menge entsteht dieses Salz auch als Nebenproduct bei der Darstellung der Oxyazaurolsäure, wo es aus der essigsauren Lauge nach einiger Zeit auskrystallisirt. Auch aus den Producten der Einwirkung von Alkali auf das Oxyamidoxim selbst habe ich es erhalten können und zwar aus der bunten Reactionsfolge: Azokörper — Nitrosolsäure — Azoxykörper — Nitrosohydroxylamin.

Bringt man Lösungen äquimolekularer Mengen von äthyl-nitrosolsaurem Kali und salzsaurem Oxyamidoxim im Kältgemisch zusammen, so lässt sich die erwartete Azoxyverbindung

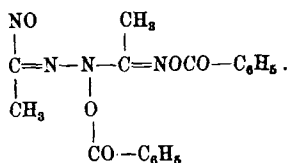


nicht erhalten. Die Lösung wird nach kurzer Zeit unter starker Stickstoffentwicklung farblos und enthält schliesslich nur Acethydroxamsäure. Die gleiche Zersetzung erfolgt partiell auch mit Alkalien, in der Wärme unter Abspaltung der theoretischen Stickstoffmenge. 0,1 g äthylnitrosolsaures Kali mit 0,8 ccm 30-procentiger Natronlauge wurden zur Lösung von 0,1 g salzsaurem Oxyamidoxim zufließen gelassen und der beim Erwärmen entbundene Stickstoff im CO₂-Strome über Kalilauge aufgefangen. Erhalten wurden 10 ccm Stickgas (bei 15° und 725 mm Druck) = 11,5 pC., während sich 11,11 pC. berechnen. Die Hydroxamsäure wird hierbei zerstört.

Die Analyse der aus der Zersetzung des Azoxykörpers in der Kälte neben Stickstoff gebildeten Acethydroxamsäure als Kupfersalz gab folgenden Werth:

0,0676 g Kupfersalz, 24 Stunden im Vacuum getrocknet, gaben 0,0392 CuO.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂ H ₄ O ₂ NCu	
Cu	46,33	46,82

Dibenzoyloxyazaurolsäure,

0,5 g Oxyazaurolsäure werden in drei Mol. Soda gelöst und tropfenweise mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt. Der schmierig ausfallende Benzoylkörper erstarrt nur langsam; man lässt mit Wasser stehen, bis er filtrirbar geworden ist. Dann trocknet man die immer noch schmierige Masse im Vacuum, zerreibt dann mit Aether und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Man erhält so, in geringer Ausbeute, schöne, glänzende, goldgelbe Nadeln, die rosettenförmig gruppirt sind und unter Zersetzung bei 157° schmelzen.

0,1468 g gaben 0,3151 CO₂ und 0,0596 H₂O.

0,1535 g „ 21,8 ccm Stickgas bei 17° und 716 mm Druck.

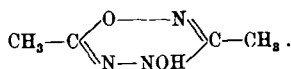
Berechnet für

Gefunden

C₁₈H₁₆O₆N₄

C	58,69	58,54
H	4,35	4,51
N	15,22	15,52

Im Gegensatz zu den benzoylirten Azoxyverbindungen, die in einer anderen Reihe erhalten worden sind, ist die beschriebene Verbindung gegen wässriges Alkali beständig; durch alkoholisches wird sie unter Gasentwicklung rasch zersetzt.

Oxyleukazon,

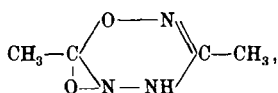
Diese Verbindung entsteht neben Stickoxydul beim Kochen der Oxyazaurolsäure mit Wasser; nach ganz kurzer Zeit ist die Umwandlung vollzogen, man dampft auf dem Wasserbade ein und erhält nach einigem Stehen die neue Verbindung als farblose, krystallinische Masse. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist sie rein. Zur Darstellung von grösseren

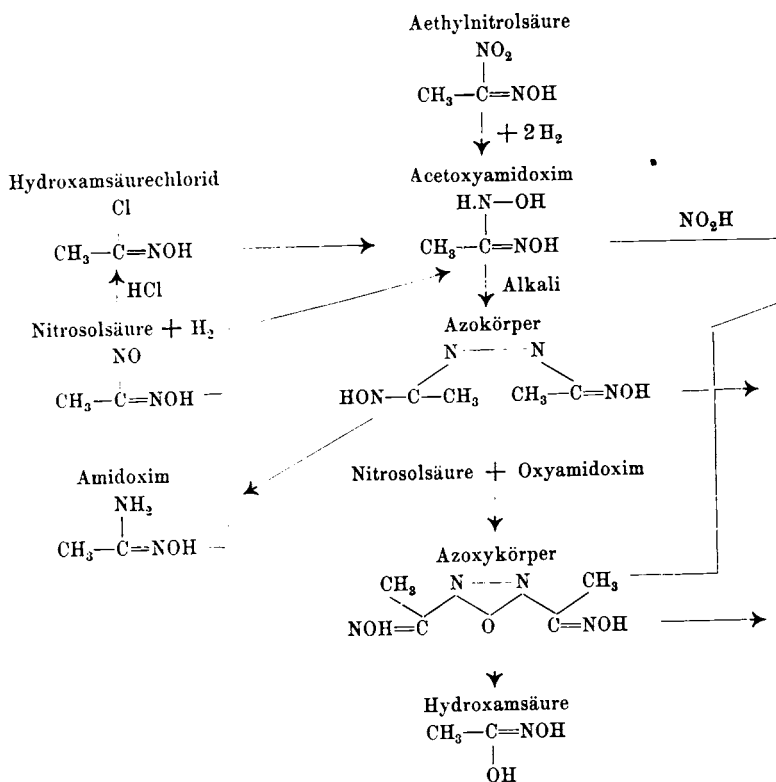
Mengen Oxyleukazon habe ich das Rohproduct benutzt, wie es bei der Einwirkung von 20-procentiger Natronlauge auf Acetoxyamidoxim (vergl. Seite 96) erhalten wird. Das Gemisch von Leukazon und Oxyleukazon wurde in der Weise getrennt, dass zuerst aus Alkohol und zum zweiten Male aus 80-procentigem Methylalkohol umkrystallisirt wurde. Dabei bleibt das Leukazon zum grössten Theile in der ersten Lauge, aus der es durch Silbernitrat isolirt wurde. Das Oxyleukazon krystallisirt in harten, farblosen Krystalldrüsen vom Aussehen stacheliger Kugeln. Es schmilzt bei 150° unter schwacher Zersetzung, erstarrt aber wieder beim Abkühlen.

- I. 0,1267 g gaben 0,1729 CO_2 und 0,0659 H_2O .
 0,1076 g „ 32,2 ccm Stickgas bei 16° und 710 mm Druck.
 0,103 g „ 31,4 ccm Stickgas „ 15° „ 715 mm Druck.
 II. 0,1086 g „ 0,150 CO_2 und 0,056 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	37,21	37,22	37,85
H	5,43	5,78	5,73
	32,56	32,55	32,70

Das Material der zweiten Analyse war noch etwas leukazonhaltig. Das Oxyleukazon besitzt in seinen Reactionen eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit dem Leukazon. Es giebt mit Eisenchlorid die gleiche Rothfärbung, von Permanganat wird es, wie jenes, sofort angegriffen; in Soda löst es sich unter Aufbrausen. Es bildet mit Säuren, wie mit Alkalien hygroskopische Salze. So kann man das Natriumsalz, das auf dem Platinblech heftig verpufft, durch Eindampfen der mit der nöthigen Menge Soda versetzten wässrigen Lösung erhalten. Beim trocknen Erhitzen verpufft auch das freie Oxyleukazon. Gegen Säuren und Alkalien ist die Substanz sehr beständig. Ebenso gegen Reductionsmittel, was merkwürdig ist und vielleicht für eine isomere Structur,





sprechen könnte. In *einem* Falle (mit Zinnchlorür und Salzsäure) habe ich Leukazon erhalten, jedoch konnte ich bei Wiederholung des Versuches die Bedingungen nicht wieder treffen, so dass die Angabe mit Vorbehalt gemacht sei. Durch Zinkstaub und Eisessig, Natriumamalgam und Zink mit Salzsäure wird das Oxyleukazon kaum verändert; mit dem zuletzt genannten Reductionsmittel konnten die Producte völligen Zerfalls, Ammoniak und Essigsäure, erhalten werden; ein grosser Theil der Substanz wurde aber auch hier unverändert zurückgewonnen.
