

- II. Dieselbe für Handbetrieb, demnach mit besonderem Handrad, Gestell, Schnur und Emballage 160 fl. ö. W.
 III Mühle allein, um vor einem vorhandenen Motor betrieben zu werden 130 fl. ö. W.

Die Laboratorien Deutschlands werden vielleicht besser thun, nur die Mühle zu bestellen und den Wassermotor samt Schlauch von der Maschinenfabrik Möller & Blum in Berlin (Zimmerstrasse 88) zu beziehen; und zwar denjenigen, welchen diese Firma als Wheeler- & Wilson-Motor bezeichnet. Es werden sich die Anschaffungskosten durch den Wegfall des Zolls und sonstiger Spesen etwas geringer stellen.

Chemisch-technologisches Laboratorium der K. K. deutschen technischen Hochschule in Prag.

555. P. Rischbieth: Zur Kenntniss der Isonitrosovaleriansäure und des γ -Valerooximidolactons.

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit der Untersuchungen V. Meyer's und seiner Schüler über die Isonitrosoverbindungen hat Ad. Müller¹⁾ unter anderen auch die von der Lävulinsäure sich ableitende γ -Isonitrosovaleriansäure durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Lävulinsäure erhalten und des Näheren beschrieben. Ich habe vor einiger Zeit, da ich mich im Besitze grösserer Mengen Lävulinsäure befand²⁾, das Studium jener Säure wieder aufgenommen und besonders ihr Verhalten gegen wasserentziehende Mittel ins Auge gefasst, da ein Versuch zeigte, dass jene Säure sich in concentrirter Schwefelsäure klar und ohne weitgehende Zersetzung auflöste. — Man durfte vielleicht hoffen, auf diesem Wege zu einem lactonähnlichen inneren Anhydride der Zusammensetzung $C_5H_9NO_3 - H_2O = C_5H_7NO_2$ oder wohl gar zu einem basischen Körper der Formel $C_5H_9NO_3 - 2H_2O = C_5H_5NO$ zu gelangen.

Erstere Annahme hat sich bestätigt, die letztere bisher noch nicht.

Zum Zwecke der Darstellung der Isonitrosovaleriansäure habe ich das Verfahren Müller's durch das gleich zu beschreibende ein-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1618.

²⁾ Diese Berichte XX, 1773.

fachere ersetzt, welches in wenigen Stunden jede beliebige Menge der Säure zu gewinnen erlaubt.

50 g salzsaurer Hydroxylamin werden in der berechneten Menge Lävulinsäure (83 g) in gelinder Wärme unter Zusatz von etwas Wasser in einem kleinen Kolben gelöst. Zu dieser Lösung bringt man die auf das Chlor des salzsauren Hydroxylamins berechnete Menge kohlen-sauren Natriums (38 g) in möglichst wenig heissem Wasser gelöst hinzu und kübt nun ab. Fast momentan wird der ganze Kolbeninhalt fest durch die Ausscheidung der freien Isonitrososäure, durch etwas Kochsalz verunreinigt. Man saugt scharf ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser nach und krystallisiert aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle um. Die Säure krystallisiert nun in dicken, centimeterlangen, strahlig gruppirten Säulen mit den Eigenschaften der von Müller beschriebenen Säure. Sie ist analysenrein, obgleich Silberlösung noch eine Spur Kochsalz anzeigt, das durch nochmaliges Umkrystalliren entfernt werden kann.

Die Ausbeute beträgt gegen 90 pCt. der berechneten; man erhält etwa ebenso viel Isonitrososäure, wie man Lävulinsäure angewandt hat.

Gegenüber der Einwirkung von Mineralsäuren ist das Verhalten der Isonitrosovaleriansäure je nach Concentration und Temperatur ein verschiedenes. Nach Müller wird die Säure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure glatt in Hydroxylamin und Lävulinsäure zurück-verwandelt. Leitet man dagegen gasförmige Salzsäure auf die Isonitrososäure, so schmilzt sie und absorbiert erhebliche Mengen derselben. Beim Erwärmten tritt plötzlich Reaction ein, es entweicht ein Gas, das man auffangen und als Stickstoff nachweisen kann. Der Rückstand ist schwarz und halb verkohlt.

Aehnlich verläuft die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Säure im Vacuum.

6 g Säure mit 10 g Schwefelsäure im Oelbade auf etwa 150° erhitzt, wirken unter starker Wärmeentwickelung lebhaft auf einander ein. Es entweicht in grosser Menge ein Gas, während der Hals der Retorte sich mit einer weissen Krystallisation bedeckt. Die Analyse dieses Sublimates gab für Bernsteinsäure passende Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6O_4$
C	41.12	40.68 pCt.
H	5.31	5.08 •

Das geringe Plus an Kohlenstoff dürfte auf die Gegenwart von etwas Bernsteinsäureanhydrid zurückzuführen sein, das ja bei der Destillation von Bernsteinsäure in geringer Menge entsteht.

Die Reaction in der Retorte wird durch das plötzliche Entweichen des Stickstoffs fast explosionsartig, wenn man gleiche Mengen Isonitrososäure und Schwefelsäure im Vacuum erhitzt.

Noch anders verhält sich die Isonitrosovaleriansäure, wenn man sie mit einer grösseren Menge Schwefelsäure mehrere Stunden bei 100° oder etwas darüber stehen lässt. So gelingt es nämlich, wenn auch mit schlechter Ausbeute, ihr ein Molekül Wasser zu entziehen und ein inneres Anhydrid zu erhalten, das ich wegen seiner Analogie in Constitution und Eigenschaften mit den Lactonen als Oximidolacton, in diesem Falle also als γ -Valerooximidolacton bezeichnen möchte. Innere Anhydridbildung zwischen dem Hydroxyl der Oximidogruppe und dem Carboxyl sind meines Wissens noch nicht beobachtet worden und dürften wegen der — wenigstens in diesem speciellen Falle vorhandenen — Beständigkeit des entstehenden stickstoffhaltigen Lactonringes ein gewisses Interesse besitzen.

Die Darstellung, die zu einer zufriedenstellenden zu machen ich mich vergeblich bemüht habe, ist folgende:

5 g Isonitrosovaleriansäure werden in der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und lose verschlossen 6—12 Stunden auf 100° erwärmt. Die Lösung, erst farblos, wird allmählich dunkler und zuletzt undurchsichtig, riecht etwas nach Schwefeldioxyd, ohne dass jedoch Gasentwickelung eintrate. Man giesst in kaltes Wasser und neutralisiert mit Baryum- oder auch Calciumcarbonat. Das Sulfat wird abfiltrirt und ausgewaschen oder abgepresst, das Filtrat auf einen kleinen Rest eingedampft und über Schwefelsäure gestellt. Nach dem Erkalten krystallisiert das Lacton in langen, die ganze Masse durchsetzenden Säulen. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle werden mit trockenem Aether übergossen, wobei sie sich lösen und das gleichfalls ausgeschiedene Baryum- resp. Calciumsalz einer organischen Säure zurücklassen. Die ätherische Lösung hinterlässt lange weisse Prismen der reinen Verbindung.

0.2252 g Substanz gaben 0.4373 g CO₂ und 0.1314 g H₂O.

0.2968 g Substanz gaben 32.95 ccm N bei 18.25° C. und 753.5 mm Barometerstand.

	Gefunden		Ber. für C ₅ H ₇ NO ₂
	I.	II.	
C	53.02	—	53.09 pCt.
H	6.48	—	6.20 >
N	—	12.70	12.40 >

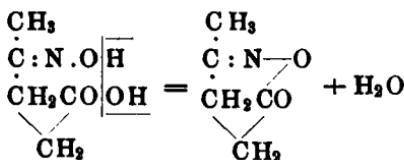
Das Valerooximidolacton ist unzersetzt flüchtig. Eine Dampfdichthebestimmung nach V. Meyer im Diphenylamindampf gab folgendes Resultat:

0.0445 g Substanz verdrängten 10.1 ccm Luft von 20° C. und 743 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für C ₅ H ₇ NO ₂
Dampfdichte	3.82	3.91

Der Schmelzpunkt des Lactons liegt bei sehr langsamem Erhitzen zwischen 69 und 70°, bei schnellerem etwas höher, doch wird der Körper schon etwas unterhalb 60° weich. Er siedet unzersetzt und constant bei 232° C. (uncorr.) und wird bei der Destillation in den kälteren Theilen des Apparates sofort wieder fest.

Die Auffassung der Verbindung als inneres Anhydrid der Iso-nitrosovaleriansäure mit lactonartiger Bindung



dürfte die einfachste und von selbst gegebene sein. Sie wird vollständig bestätigt durch einen Versuch, der zeigt, dass das Lacton gegen wässriges Alkali in der Siedehitze nicht beständig ist, sondern in das Alkalosalz der Säure zurückverwandelt wird.

0.1570 g Lacton wurden in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Phenolphthalein und etwas titrirtem Alkali versetzt. Die alkalisch gewordene Lösung wurde beim Kochen wieder neutral. Dann wurde mit überschüssigem Alkali versetzt, einige Zeit gekocht und mit $\frac{1}{3}$ Normal-Oxalsäure zurücktitriert. Von dem Lacton gebunden waren: 0.0555 g Natriumhydroxyd berechnet 0.0556 g.

Die volle Beständigkeit des Lactons gegen verdünnte Säuren ergiebt sich aus einem ähnlichen Versuche, bei dem die Lösung des Lactons mit titrirter Schwefelsäure versetzt und längere Zeit gekocht wurde. Beim Titiren mit Alkali wurde nur die der angewandten Schwefelsäure entsprechende Menge Alkali gebraucht.

Ebenso beständig ist der Körper gegenüber concentrirter Salzsäure. Trockenes Salzsäuregas in das geschmolzene und erhitzte Lacton eingeleitet liess dasselbe völlig unverändert. Rauchende Salzsäure im Rohr bei 100° wirkte ebenso wenig ein. Auch Ammoniak, selbst concentrirtestes bei 100° im geschlossenen Rohr, blieb unwirksam.

Die grosse Beständigkeit des Lactonringes zeigt sich ganz besonders auch in dem Verhalten gegen Salpetersäure. Verdünnte Salpetersäure ist auch nach längerem Kochen ohne Wirkung, und selbst Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht bewirkt erst Oxydation, nachdem durch Abdestilliren die Lösung stark eingeengt ist. Die saure Flüssigkeit enthält nun neben unverändertem Lacton mindestens zwei deutlich verschiedenen krystallisirende Körper, die jedoch wegen Materialmangel bisher nicht isolirt werden konnten. Ob der eine derselben die durch Carboxylierung der Methylgruppe entstandene Lactonsäure ist, hoffe ich noch entscheiden zu können.

Ein bei dieser Gelegenheit mit der Isonitrosovaleriansäure angestellter Oxydationsversuch ergab im Gegensatz zu dem Verhalten des Lactons leichte Oxydirbarkeit dieser Säure. Verdünnte Salpetersäure wirkt schon bei gelindem Erwärmen heftig ein. Es entweichen grosse Gasmengen, im Rückstande lässt sich leicht Bernsteinsäure und Essigsäure, aber nicht Stickstoff nachweisen.

Schliesslich wurde noch das bei der Darstellung des Lactons als Nebenproduct entstandene Baryumsalz als bernsteinsaurer Baryt erkannt. Die durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte, aus Aether und Wasser umkristallisierte Säure gab bei der Elementaranalyse folgende Daten:

0.3309 g Substanz gaben 0.4969 g CO_2 und 0.1546 g H_2O .

Gefunden		Ber. für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$
C	40.97	40.68 pCt.
H	5.24	5.08 »

Ich theile die obigen, noch lückenhaften Resultate hier mit, da ich nicht weiss, ob meine veränderte Stellung mir die unmittelbare Fortsetzung dieser Versuche gestatten wird. Immerhin hoffe ich, die Untersuchung vervollständigen und auf Isonitrososäuren der α - oder β -Stellung ausdehnen zu können.

Göttingen, Agriculturchemisches Laboratorium.

556. P. Rischbieth: Bemerkung über Isonitrosogalaktose.
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Gedanke, durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Zuckerarten die Anzahl der Carbonylgruppen im Zuckermolekül zu bestimmen, liegt nahe.

V. Meyer¹⁾ hat bereits 1884 Dextrose auf Hydroxylamin einwirken lassen, aber nur nicht krystallisirende stickstoffhaltige Syrupe erhalten.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Tollens habe ich Dextrose und einige weitere Zuckerarten in wässriger Lösung mit salzaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Soda zusammen gebracht. Dextrose, Lävulose, Arabinose lieferten keine Abscheidung und keine greifbaren Producte, während auffallender Weise Galaktose leicht und fast quantitativ eine schön weisse krystallisierte Substanz ergab, die

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1554.