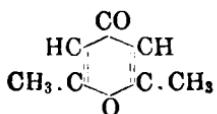


Nach den oben angeführten Thatsachen sollte man erwarten, dass das Dimethylpyron,



eine zweisäurige Basis ist. Dies ist nun wirklich auch der Fall. Das Chlorhydrat zerfliesst beim Ueberleiten von trockner Salzsäure wie das Benzalaceton. Da das angewendete Chlorhydrat Krystallwasser enthielt, wurde das Oel im Vacuum über Kalk stehen gelassen, wobei es krystallisierte. Die Titration ergab Zahlen, die dem Dichlorid sehr nahe kommen. Dieser Versuch soll wiederholt werden. Collie und Tickle haben l. c. S. 713 ein Oxalsäuresalz von der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ beschrieben, welches vielleicht diesem Dichlorhydrat entspricht. Ob die beständigeren Salze des Dimethylpyrons die Säure mittels des Brücken- oder des Carbonyl-Sauerstoffes binden, muss vorläufig dahingestellt bleiben, die Ansicht von Collie und Tickle, dass der Brückensauerstoff der wirksame ist, hat aber in Anbetracht der grossen Basicität des Cineols die grössere Wahrscheinlichkeit.

412. A. Werner und K. Dinklage: Ueber nitrilopentachlorosmiumsaure Salze und die Constitution der Osmiamsäure.

(Eingegangen am 29. Juli 1901.)

Mit den Namen »Osman-Osmiumsäure« und »Osmiamsäure« wird eine Verbindung bezeichnet, deren Salze von Fritzsche und Struve¹⁾ 1867 entdeckt worden sind; wir werden, der Kürze halber, im Folgenden die Bezeichnung Osmiamsäure gebrauchen. Von den Entdeckern wurde für das Kaliumsalz, das Kaliumosmiamat, die Formel $\text{Os}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{K}_2$ aufgestellt. Gerhardt²⁾ wies darauf hin, dass die Bildung der Osmiamate, bei der Einwirkung von Ammoniak auf alkalische Lösungen von Osmiumtetroxyd, die ohne Sauerstoffentwicklung erfolgt, mit dieser Formel nicht in Uebereinstimmung zu bringen ist. Auf Grund von Kalium- und Stickstoff-Bestimmungen im Kaliumosmiamat und unter Berücksichtigung des richtigen Atomgewichtes von Osmium (190)³⁾ und der von Gerhardt entwickelten

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 41, 97.

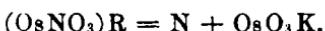
²⁾ Journ. de Pharmacie 5^e série, 12, 304.

³⁾ Fritzsche und Struve hatten die Zahl von Berzelius, 199.4, verwendet.

Gründe hat Joly gezeigt, dass die wahrscheinliche Formel der Osmiamate OsNO_3R ist. Um die Osmiamate in Analogie zu bringen mit den von ihm eingehend untersuchten Nitrosoruthenverbindungen

löste er diese Formel zu folgendem Constitutionsschema auf: $\text{Os} \begin{array}{c} \text{NO} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{OR} \end{array}$.

Brizard¹⁾ bat durch genaue Analysen bewiesen, dass die Zusammensetzung der Osmiamate in der That der von Joly vorgeschlagenen Formel entspricht. Auch in Bezug auf die Constitutionsformel schliesst sich Brizard der Ansicht von Joly an. So bestechend die Annahme von Nitrosoosmiumverbindungen wäre, die das Osmium mit dem Ruthenium und Eisen durch analoge Verbindungsformen in der eigenartigsten Weise verknüpfen würde, so führen doch schon die in der Literatur verzeichneten experimentellen Befunde dazu, dieser Auffassung etwas skeptisch gegenüber zu stehen. Thatsachen dieser Art sind die ausserordentlich leichte Bildung der Osmiamate durch Einwirkung von Ammoniak auf alkalische Lösungen von Osmiumtetroxyd und die Fähigkeit des osmiamsauren Kaliums, beim Erhitzen den Stickstoff in elementarer Form abzugeben, ohne gleichzeitig einen Verlust von Sauerstoff²⁾ zu erleiden.



Auf Grund einer Untersuchung der bei der Einwirkung von Salzsäure auf osmiamsaure Salze entstehenden Verbindungen sind wir denn auch zu einer ganz anderen Auffassung für die Constitution der Osmiamate geführt worden. Schon Fritzsche und Struve³⁾ erwähnen, dass concentrirte Salzsäure unter Bildung rother Verbindungen auf osmiamsaures Kalium einwirkt. In der Folgezeit scheint die Ansicht sich verbreitet zu haben, dass das Einwirkungsproduct in der Hauptmenge Kaliumosmiumtrichlorid, $(\text{OsCl}_6)\text{K}_3$, sei, welches Letztere durch längere Einwirkung von Salzsäure auf osmiamsaure Salze in der That entsteht. Auch Brizard⁴⁾ spricht sich in diesem Sinne aus. Diese Annahme beruht aber auf einem Irrthum; diese rothe Verbindung hat eine ganz andere Zusammensetzung.

Lässt man concentrirte Salzsäure auf osmiamsaures Kalium reagiren, so wird eine ziemlich energische Einwirkung beobachtet, die unter Entbindung von Chlor erfolgt. Es ist rathsam, die Reaction unter Kühlung vor sich gehen zu lassen, da sonst Nebenreactionen Platz greifen. Aus der rothbraunen Lösung scheidet sich bald ein krystallinischer, roth gefärbter Körper aus. Derselbe löst sich in

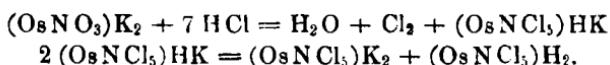
¹⁾ Ann. chim. et phys. 7^e série, 21, 369.

²⁾ Joly, Compt. rend. 122, 1142.

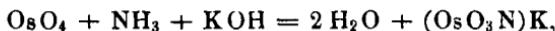
³⁾ Journ. für prakt. Chem. 41, 102.

⁴⁾ Ann. chim. et phys. 7^e série, 21, 375.

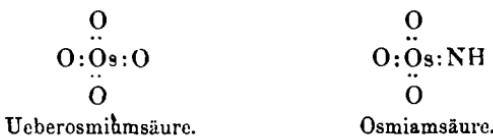
Wasser mit kirschrother Farbe auf und kann aus dieser Lösung durch Zusatz von Salzsäure zum Theil wieder ausgeschieden werden. Die Analyse dieser Verbindung hat ergeben, dass in ihr auf ein Atom Osmium ein Stickstoffatom, 5 Atome Chlor und 2 Atome Kalium enthalten sind. Die Analysen stimmen so gut auf die Zusammensetzung $(\text{OsNCl}_5)\text{K}_2$, dass die Annahme eines Sauerstoffgehaltes ganz ausgeschlossen ist. Die Bildungsgleichung des neuen Salzes muss die folgende sein:



Diese Formulierung lässt voraussehen, dass der Zusatz von Chlorkalium die Ausbeute an Dikaliumsalz vermehren wird, was der Versuch bestätigt hat. Man kann aus den Lösungen verschiedene andere Salze gewinnen; wir haben das Ammonium-, das Rubidium- und das Cäsium-Salz dargestellt; sie entsprechen alle der allgemeinen Formel $(\text{OsNCl}_5)\text{R}_2$. Wir wollen sie deshalb nitrilopentachlorosmiumsaure Salze nennen. Die Bedingungen, unter denen sie sich aus den osmiaminsauren Salzen bilden, sind der Art, dass hierbei eine Verwandlung der Stickoxyd-Gruppe in Stickstoff nicht eintreten kann. Man muss deshalb annehmen, dass auch in der Osmiaminsäure und ihren Salzen die sauerstofffreie Stickstoffgruppe enthalten ist. Vereinigt man diese Ableitung mit der Bildungsgleichung der Osmiamate



so wird man zur Annahme geführt, dass die Osmiaminsäure zu der Ueberosmiumsaure in der Beziehung von Imido- zu Keto-Verbindung stehen muss, was in folgenden Formeln zum Ausdruck kommt:



Dass für die salzartigen Verbindungen der Osmiaminsäure die tautomere Formel $\text{KO}=\text{Os}=\text{N}-\text{O}$ das richtige Constitutionsbild sein wird, kann aus zahlreichen Analogien geschlossen werden.

Durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf osmiaminsaures Kalium hat Brizard eine von unserer Chlоро-Salzreihe verschiedene Verbindungsreihe erhalten, der er die Formel $(\text{Os}<\text{NH}_2)_2\text{Cl}_5$ zuertheilt. Es wird von Interesse sein, die genetischen Beziehungen festzustellen, die zwischen den von uns aufgefundenen Nitrilopentachlorosalzen und der Brizard'schen Salzreihe bestehen.

Experimenteller Theil.

Die quantitative Bestimmung des Osmiums erfolgte bei den im Folgenden beschriebenen Verbindungen nach der Methode von A. Rosenheim und Sasserath¹⁾. Die Salze wurden im Gooch'schen Tiegel durch Erhitzen in einem ganz reinen Wasserstoffstrom reducirt und das Osmium, nach Auslaugen des Alkalichlorids, im Wasserstoffstrom getrocknet. Die auf diesem Wege gewonnene Resultate befriedigen vollständig.

Nitrilopentachlorosmiumsaures Kalium, (OsNCl_5K_2).

Portionen von 1 g fein gepulvertem osmiamsaurem Kalium werden in Kölbchen mit je 4 ccm concentrirter Salzsäure überschichtet und unter Wasserkühlung und zeitweisem Umschütteln etwa $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist keine Gasentwickelung mehr zu bemerken. Die rothen Krystalle, die sich abgeschieden haben, werden abgesaugt, und die Mutterlauge wird zur Darstellung der noch zu beschreibenden Salze verwendet.

Um ein analysenreines Präparat zu erhalten, löst man in möglichst wenig Wasser auf, filtrirt und fällt das Salz mit Salzsäure wieder aus. Bei dieser Operation ist die Ausfällung nicht momentan, sondern sie erfolgt allmählich und ist erst nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde beendet. Die Ausbeute beträgt etwa 30—40 pCt. des osmiamsauren Kaliums.

0.1772 g Sbst.: 0.0734 g Os. — 0.3673 g Sbst.: 0.1524 g Os. — 0.2625 g Sbst.: 7.6 ccm N (19.5°, 727 mm). — 0.2199 g Sbst.: 6.8 ccm N (23.5°, 723 mm). — 0.1260 g Sbst.: 0.1964 g AgCl. — 0.166 g Sbst.: 0.2599 g AgCl. — 0.1742 g Sbst.: 0.0590 g KCl. — 0.3673 g Sbst.: 0.1201 g KCl.

OsNCl_5K_2 . Ber. Os 41.47, N 3.05, Cl 38.48. K 17.0.
Gef. » 41.42, 41.49, » 3.17, 3.30, » 38.54, 38.71, » 1747, 17.16.

Für die Formel $(\text{Os} < \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{Cl}_5 \end{smallmatrix})\text{K}$ berechnet sich nur 40.08 pCt. Osmium und 37.19 pCt. Chlor, womit die Analysenresultate nicht übereinstimmen.

Das Kaliumnitrilopentachlorosmiat stellt ein rothbraunes, kristallinisches Pulver dar, das sich in Wasser leicht mit intensiv kirschrother Farbe löst; durch freiwilliges Verdunsten dieser Lösung erhält man es in schönen, rubinrothen Krystallen von prismatischer Form. In verdünnter Lösung zersetzt sich das Salz, indem zunächst eine braune Trübung und nach einigem Stehen ein brauner Niederschlag entsteht; durch Erhitzen wird diese Zersetzung beschleunigt. Beim Kochen mit alkalischer Lauge ist keine Ammoniakentwickelung zu

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 21, 125.

beobachten. In organischen Lösungsmitteln ist das Salz unlöslich, in concentrirter Salzsäure löst es sich langsam mit rother Farbe auf.

Ammoniumsalz, $(\text{OsNCl}_5)(\text{NH}_4)_2$.

Das rothbraune Filtrat von der Darstellung des Kaliumsalzes wird durch successiven Zusatz mit Salmiak gesättigt; ein Chlorammoniumüberschuss ist zu vermeiden. Man verwendet auf das einem Gramm entstammende Filtrat 0.3 g NH_4Cl . An Stelle des sich auflösenden Salmiaks scheiden sich rothbraune Krystalle aus, die nach zwei- bis drei-tägigem Stehen eine zusammenhängende Kruste bilden. Zur Reinigung löst man dieselben in wenig Wasser und fällt das Salz mit concentrirter Salzsäure wieder aus.

Ausbeute aus 1 g Osmiamat 0.3 g.

0.1216 g Sbst.: 0.055 g Os. — 0.0996 g Sbst.: 8.7 ccm N (17°, 728 mm).
— 0.1107 g Sbst.: 0.1888 g AgCl .

$\text{OsN}_3\text{H}_8\text{Cl}_5$. Ber. Os 45.65, N 10.07, Cl 42.37.

Gef. » 45.23, » 9.70, » 42.19.

Das Salz stellt ein braunviolettes, krystallinisches Pulver dar, das sich, wie das Kaliumsalz, in Wasser mit kirschrother Farbe löst. Verdünnte Lösungen zeigen sehr bald Zersetzung, indem sie missfarbig werden. Organische Lösungsmittel nehmen das Salz nicht auf.

Rubidiumsalz, $(\text{OsNCl}_5)\text{Rb}_2$.

Das Rubidiumsalz wird in gleicher Weise gewonnen wie das Ammoniumsalz. Während sich das Rubidiumchlorid auflöst, entsteht ein rothvioletter Niederschlag, den man durch Absaugen von der Mutterlauge trennt und auf Thon trocknet.

Das Salz löst sich in Wasser weniger leicht als die schon beschriebenen; durch Versetzen der Lösung mit Salzsäure erhält man es in reinem Zustand. Die wässrige Lösung ist roth gefärbt. Verdünnte neutrale Lösungen zersetzen sich sehr schnell.

0.1317 g Sbst.: 0.0453 g Os. — 0.3091 g Sbst. 7.7 ccm N (18°, 731 mm).
— 0.0778 g Sbst.: 0.102 g AgCl . — 0.1317 g Sbst.: 0.0582 g RbCl .

$\text{OsNCl}_5\text{Rb}_2$. Ber. Os 34.35, N 2.54, Cl 32.05, Rb 30.88.

Gef. » 34.40, » 2.76, » 32.42, » 31.28.

Das allgemeine Verhalten des Rubidiumsalzes entspricht demjenigen der anderen Salze.

Cäsiumsalz, $(\text{OsNCl}_5)\text{Cs}_2$.

Die Darstellung des Cäsiumsalzes erfolgt wie diejenige der anderen Salze, indem man die Lauge von der Darstellung des Kaliumsalzes mit Cäsiumchlorid absättigt. In der Farbe weicht das Cäsiumsalz von den anderen, rothviolet gefärbten Alkalosalzen wesentlich ab; es stellt nämlich ein graues, röthlich schimmerndes Pulver dar.

0.1689 g Sbst.: 0.0498 g Os. — 0.2037 g Sbst.: 4.5 ccm N (20°, 730 mm).
 — 0.1377 g Sbst.: 0.1524 g AgCl. — 0.1594 g Sbst.: 0.0828 g CsCl.
 $\text{OsNCl}_5\text{Cs}_2$. Ber. Os 29.46, N 2.17, Cl 27.34, Cs 41.03.
 Gef. » 29.43, » 2.42, » 27.36, » 41.00.

In Wasser löst sich das Salz mit hellrother Farbe auf, aber noch weniger leicht als das Rubidiumsalz. Die anderen Eigenschaften bieten nichts Bemerkenswerthes.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juli 1901.

413. R. Camps: Von der Amidophenylpropiolsäure zur Kynurensäure und deren Verwandten.

[Mittheilung aus dem chem.-pharm. Laboratorium der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 5. August 1901.)

In früheren Mittheilungen¹⁾ wurde gezeigt, dass sich gewisse Acylderivate von *o*-Amidooverbindungen von der allgemeinen Form $\text{C}_6\text{H}_4<\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ und $\text{C}_6\text{H}_4<\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{R} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ durch Kochen mit Natronlauge in α - und γ -Oxychinoline überführen lassen. Die Gültigkeit dieser meist sehr glatt verlaufenden Synthesen konnte bis jetzt hauptsächlich am Amidoacetophenon und dessen zwei nächst höheren Homologen, dann am Amidobenzophenon, Amidobenzaldehyd, am Isatin und an der Amidobenzoësäure bewiesen werden.

Diesen Beispielen reicht sich in dieser Mittheilung die *o*-Amidophenylpropiolsäure an, die unter Wasseraufnahme in die hypothetische Amidobenzoylessigsäure übergeht und ebenfalls dieser allgemeinen Reaction folgt. Durch Anwendung ihrer Formylverbindung gelang es mir, die von Liebig im Hundeharn aufgefundene Kynurensäure darzustellen und deren Constitution zu ermitteln.

Nachdem Liebig²⁾ gezeigt hatte, dass sich aus dem Harn von Hunden, die längere Zeit hindurch eine reichliche Fett-Fleisch-Nahrung erhalten hatten, eine stickstoffhaltige Säure, die Kynurensäure, von der annähernden Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{NO}_5$ isoliren liess, wiesen O. Schmiedeberg und O. Schultzen³⁾ an der Hand von 10—12 g dieser Säure, die sich im Laufe der Jahre in ihrem Besitz angesammelt hatte, darauf hin, dass sie entgegen den Angaben von Liebig

¹⁾ R. Camps, diese Berichte 32, 3228 [1899]. Archiv. d. Pharm., Bd. 237, 659—69; Bd. 239, Heft 6.

²⁾ v. Liebig, Ann. d. Chem. 86, 125; 108, 354.

³⁾ O. Schmiedeberg und O. Schultzen, Ann. d. Chem. 164, 155.