

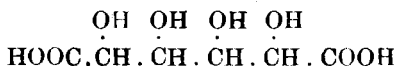
0.1147 g Sbst.: 0.2137 g CO₂, 0.0495 g H₂O.
 C₆H₆O₄. Ber. C 50.70, H 4.22.
 Gef. » 50.81, » 4.79.

Das Silbersalz, ein weisses, krystallinisches Pulver, ergab:

0.2104 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.1268 g Ag.
 C₆H₄O₄Ag₂. Ber. Ag 60.67. Gef. Ag 60.26.

Die Ausbeute an Muconsäure ist nur eine geringe: aus 30 g Glyoxal wurden 1.5 g Muconsäure erhalten.

Die Muconsäure wurde synthetisch bisher nicht dargestellt. Sie wurde bekanntlich von v. Baeyer und Rupe¹⁾ aus der Schleimsäure



durch die Zwischenglieder Dichlormuconsäure — Hydromuconsäure — β , γ -Dibromadipinsäure und schliessliche Behandlung der letzteren Säure mit Alkalien erhalten. Die genannten Autoren geben an, dass die Säure bei 260° noch nicht geschmolzen sei, dagegen wird der genaue Schmelzpunkt nicht bezeichnet. Die aus Glyoxal synthetisch gewonnene Säure schmilzt, wie oben erwähnt, genau bei 292°. Um Zweifel an der Identität beider Säuren auszuschliessen, wurde der Methyl ester der aus Glyoxal erhaltenen Säure dargestellt durch 3-stündige Digestion ihres Silbersalzes mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr im Wasserbade. Derselbe, aus heissem Alkohol in langen Nadeln krystallisierend, zeigte den Schmp. 158°. v. Baeyer und Rupe²⁾ geben den Schmelzpunkt des Muconsäuredimethylesters als bei 154° liegend an. Trotz der geringen Abweichung beider Beobachtungen dürfte die Identität beider Säuren wohl kaum zweifelhaft sein.

Auch bei Ausführung vorstehender Versuche bin ich von Hrn. Dr. S. Gärtner in sehr dankenswerther Weise unterstützt worden.

178. J. W. Brühl: Ueber die Constitution des sogenannten Nitrosourethans.

(Eingegangen am 9. März 1902.)

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Spectrochemie des Stickstoffs habe ich angenommen, dass das von Joh. Thiele³⁾ durch Reduction von Nitrourethan gewonnene sogenannte Nitrosourethan in Wahrheit eine Diazoverbindung sei, ähnlich dem sogenannten Nitrosoäthylurethan, welches durch Nitrosirung von Aethylurethan dargestellt

¹⁾ v. Baeyer und Rupe, Ann. d. Chem. 256, 22 [1889].

²⁾ Ebenda 256, 25 [1889].

³⁾ J. Thiele, Ann. d. Chem. 288, 304 [1895].

wird und sich optisch als eine Diazoverbindung erwiesen hatte¹⁾. Jene Annahme habe ich schon vor geraumer Zeit einer Prüfung unterzogen, es ist mir aber durch äussere Umstände erst jetzt möglich, die Ergebnisse zu veröffentlichen.

Die in den folgenden Tabellen 1 und 2 zusammengestellten Messungen sind von Hrn. Dr. Vanzetti ausgeführt worden, und zwar mittels eines von Hrn. Dr. Westphal dargestellten Präparates von Nitrosourethan.

Tabelle 1.

Dichte und Brechungsindices der Lösungen und der Lösungsmittel.

	Procent- gehalt an Nitroso- urethan	Tem- pera- tur t^0	Dichte d_4^t	Brechungsindex n bei der Temperatur t^0		
				H_α	Na	H_β
Nitrosourethan, gelöst in Methylalkohol	16.736	24.0	0.83230	1.33937	1.34146	1.34549
Nitrosourethan, gelöst in Aethylalkohol	17.268	24.3	0.83811	1.36917	1.37119	1.37607
Nitrosourethan, gelöst in Aethylacetat	10.009	24.0	0.91988	1.37475	1.37611	1.38108
Methylalkohol	—	23.4	0.78934	1.32607	1.32768	1.33151
Aethylalkohol	—	23.4	0.78758	1.35824	1.36004	1.36447
Aethylacetat	—	23.6	0.89603	1.36873	1.37045	1.37527

Tabelle 2.

Specifische und Molekular-Refraction des Nitrosourethans.

	Nitrosourethan		$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{N}$			
	Formel	Mol.- Gew. P	$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \frac{P}{d} = \mathfrak{M}$		\mathfrak{M}_α	\mathfrak{M}_{Na}
			\mathfrak{N}_α	\mathfrak{N}_{Na}		
gelöst in Methylalkohol }	$C_3H_6O_3N_2$	118	0.2303	0.2330	27.18	27.49
» » Aethylalkohol }			0.2231	0.2247	26.32	26.51
» » Aethylacetat }			0.2222	0.2207	26.22	26.04

Das Nitrosourethan ist bekanntlich ein, namentlich in Lösungen, sehr leicht zersetzlicher Körper. In Anbetracht dessen dürfen die obigen, aus Lösungen in drei verschiedenen Medien abgeleiteten

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 30, 816 [1897]; Zeitschr. physik. Chem. 25, 602 [1898].

Einzelwerthe der Molekularrefraction für rothes Wasserstofflicht, M_x , und für Natriumlicht, M_{Na} , als hinreichend übereinstimmend bezeichnet werden. Die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt, sodass der violette Strahl des Wasserstofflichts vollkommen absorbiert wird, und die Dispersion $M_\gamma - M_x$ nicht bestimmt werden konnte.

Ich halte die aus der ersten und frischesten Lösung, in Methylalkohol, erhaltenen Resultate für die genauesten, es mögen aber zunächst die aus allen drei Lösungen sich ergebenden Mittelwerthe in Betracht gezogen werden. Es wurde für Nitrosourethan gefunden:

	M_x	M_{Na}
aus der Lösung in Methylalkohol	27.18	27.49
» » » » Aethylalkohol	26.32	26.51
» » » » Aethylacetat	26.22	26.04
also im Mittel	26.57	26.68

Zieht man von diesen Mittelwerthen des molekularen Brechungsvermögens des sogen. Nitrosourethans, $C_3H_6O_3N_2$, die Refractionswerthe für den Complex $C_3H_6O''O'$ ab, so ergeben sich die folgenden Werthe für den Rest N_2O :

M_x	M_{Na}	
26.57	26.68	für $C_3H_6O''O'$ (N_2O)
17.70	17.78	» $C_3H_6O''O'$ berechnet
8.87	8.90	» N_2O im Nitrosourethan.

Früher war beobachtet worden¹⁾:

9.28	9.35	für N_2O im Nitrosoäthylurethan.
------	------	------------------------------------

Man sieht also, dass die Refractionswerthe des Complexes N_2O im sogen. Nitrosourethan und im sogen. Nitrosoäthylurethan recht nahe übereinstimmen.

Benutzt man anstatt der aus allen drei Lösungen abgeleiteten Mittelwerthe der Molekularrefraction des so leicht veränderlichen Nitrosourethans die aus der zuerst dargestellten und im frischesten Zustande untersuchten methylalkoholischen Lösung sich ergebenden Refractionsbeträge, welche wie gesagt die genauesten sein dürften, so findet man:

M_x	M_{Na}	
27.18	27.49	für $C_3H_6O''O'$ (N_2O), Nitrosourethan, in Methylalkohollösung
17.70	17.78	» $C_3H_6O''O'$ berechnet
9.48	9.71	» N_2O im Nitrosourethan
9.28	9.35	» N_2O im Nitrosoäthylurethan ¹⁾ .

In diesem Falle ist die Uebereinstimmung zwischen den Refractionswerthen des Complexes N_2O im sogen. Nitrosourethan und im sogen. Nitrosoäthylurethan eine noch vollständigere als vorher.

¹⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 25, 603 [1898].

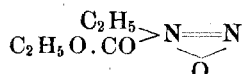
Wir benutzen im Folgenden die aus der methylalkoholischen Lösung abgeleiteten Zahlen; es ist aber leicht ersichtlich, dass die obigen, aus allen drei Lösungen erhaltenen Mittelwerthe in allen Beziehungen zu praktisch gleichen Resultaten führen.

Aus dem Vorstehenden muss geschlossen werden, dass die Constitution der beiden Urethanabkömmlinge eine gleichartige ist.

Nachdem bereits durch die früheren Untersuchungen¹⁾ nachgewiesen worden ist, dass die Refractionswerthe der Gruppe N_2O in den Nitrosodialkylaminen (Nitrosodimethylamin u. s. w.) in allen Fällen erheblich kleiner sind als bei dem sogen. Nitrosoäthylurethan, gilt nun das Nämliche gegenüber dem sogen. Nitrosourethan. Der Complex $>N.NO$, welcher in den echten Nitrosaminen enthalten ist, kann somit in keinem der beiden Urethanderivate angenommen werden. Die höheren Werthe des Restes N_2O bei diesen Körpern dürften nach allen Erfahrungen einer mehrfachen Bindung zwischen den Stickstoffatomen zuzuschreiben sein, wie solche in den Diazoverbindungen vorkommt, bei welchen diese Bindungsart ein bedeutendes Refractionsincrement zur Folge hat²⁾.

Da nun schon früher³⁾ gezeigt worden ist, dass der Gruppe N_2O im sogen. Nitrosoäthylurethan in der That ein Refractionsincrement entspricht, welches von der Grössenordnung der Diazoincremente ist, so folgt aus dem Vorstehenden, dass in Bezug auf das sogen. Nitrosourethan das Gleiche gelten muss.

Als den zur Zeit wahrscheinlichsten Ausdruck für die Constitution des sogen. Nitrosoäthylurethans hatte ich die Formel



angenommen und auf Grund derselben für die Gruppe $\overset{N}{\underset{O}{\text{N}}} = N$ gegen-

über dem Complex $\overset{N}{\underset{O}{\text{N}}} = N$ die Refractionsincremente ermittelt¹⁾. Für

das sogen. Nitrosourethan würde sich auf demselben Wege ergeben:

M_x	M_{Na}	
9.48	9.71	für N_2O im Nitrosourethan
5.94	6.23	» $\overset{N}{\underset{O}{\text{N}}} = N$ berechnet
3.54	3.48	Increment Δ^N der Diazobindung im sogen. Nitrosourethan
3.34	3.12	Increment Δ^N der Diazobindung im sogen. Nitrosoäthylurethan ¹⁾ .

¹⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 25, 593, 603 [1898].

²⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 25, 597 [1898].

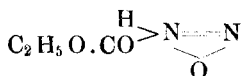
³⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 25, 605 [1898].

Die Uebereinstimmung ist eine ganz vorzügliche, und nach alledem kann es nicht zweifelhaft sein, dass die beiden Urethanabkömmlinge keine Nitroso-, sondern Diazo-Verbindungen sind.

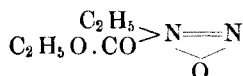
Wenn, wie es hiernach scheint, das sogen. Nitrosoäthylurethan ein Homologes des sogen. Nitrosourethans ist, so muss sich die Molekularrefraction des Ersteren aus der des Letzteren durch einfache Addition des Refractionsincriments für die Zusammensetzungs-Differenz C_2H_4 ergeben:

M_x	M_{Na}	
27.18	27.49	Mol.-Refr. des Nitrosourethans, $C_3H_5O_3N_2$
9.14	9.21	Refractionsincrement von C_2H_4
36.32	36.70	Mol.-Refr. des Nitrosoäthylurethans, $C_5H_{10}O_3N_2$, berechnet
36.12	36.33	beobachtete Mol.-Refr. des Nitrosoäthylurethans ¹⁾ .

Angesichts dieser sehr nahen Uebereinstimmung zwischen der mittels des sogen. Nitrosourethans nach der Homologieregel berechneten Molekularrefraction und dem für das sogen. Nitrosoäthylurethan früher experimentell bestimmten Werthe, und in Anbetracht der durch ein überaus zahlreiches Beobachtungsmaterial bewährten Zuverlässigkeit der Homologieregel, darf wohl angenommen werden, dass die beiden fraglichen Körper in der That homolog sind. Man kann dies ausdrücken durch die Formeln



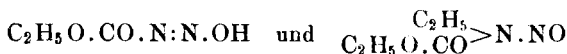
Diazourethan
(Nitrosourethan)



Diazoäthylurethan
(Nitrosoäthylurethan)

welche mir mit allen bisher bekannten chemischen und physikalischen Eigenschaften beider Körper gut vereinbar scheinen.

Die von Hantzsch ²⁾ vertretene und in einer zwischen uns geführten Discussion ³⁾ von ihm aufrecht gehaltene Formulirung



ist mit den optischen Befunden nicht in Uebereinstimmung zu bringen, da zwei so gänzlich verschieden constituirte Körper nach allen Erfahrungen sich spectrochemisch homolog nicht erweisen könnten.

Heidelberg, im März 1902.

¹⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 22, 393 [1897].

²⁾ A. Hantzsch, diese Berichte 32, 1703 [1899], auch a. a. O. 35, 232 und 897 [1902].

³⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 32, 2177 [1899]; A. Hantzsch, loc. cit. 3148; J. W. Brühl, a. a. O. 33, 122 [1900].