

zur Erzielung von Gewichtskonstanz nochmals wiederholt. Aus dem Filtrat von Ammoniumuranat wurde das Fluor als Calciumfluorid gefällt und als solches direkt gewogen.

Ein anderes Mal wurde das Uranhexafluorid in ein Platinrohr destilliert, in diesem gewogen und gelöst und die Lösung, ähnlich wie oben, zur Bestimmung von Uran und Fluor verarbeitet.

0.8655 g Sbst.; 0.6691 g UO_2 , 0.5656 g CaF_2 . — 0.6664 g Sbst.; 0.4366 g CaF_2 .

UF_6 . Ber. U 67.6, F 32.4.

Gef. » 68.2, » 31.8, 31.9.

Das Uranhexafluorid bildet an der Luft stark rauchende, glänzende, farblose, monokline Krystalle, welche im polarisierten Licht schwache Doppelbrechung und schiefe Auslöschung zeigen; es sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, — unter verminderter Druck schon bei Zimmertemperatur. Es ist sehr hygroskopisch, löst sich klar in Wasser mit gelblich-grüner Farbe und reagiert mit Glas bei Gegenwart schon von Spuren Wasser, das wohl katalytisch wirkt, Siliciumtetrafluorid und ein Uranoxyfluorid bildend.

In der wässrigen Lösung wird es durch Ammoniak unter Bildung von Ammoniumuranat und Ammoniumfluorid vollständig zersetzt; Permanganatlösung wird durch die Lösung nicht entfärbt.

Zusammenfassung.

Es werden Verfahren zur Darstellung, sowie einige Eigenschaften von Niobpentafluorid, Tantalpentafluorid und Uranhexafluorid mitgeteilt.

Die Untersuchung dieser Fluoride wird fortgesetzt.

Danzig-Langfuhr, den 12. Januar 1909.

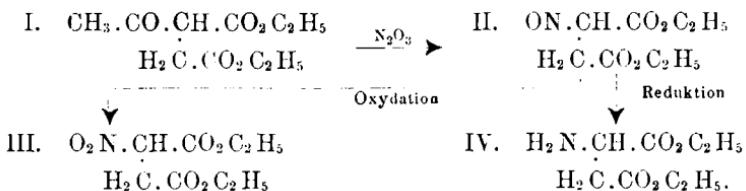
71. Julius Schmidt und K. Th. Widmann: Über den Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester.

(Eingeg. am 19. Januar 1909; mitgeteilt i. d. Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Wir haben gefunden, daß bei Einwirkung von nitrosen Gasen, wie sie beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure entstehen, auf acylsubstituierte Carbonsäureester der aliphatischen Reihe glatter Ersatz des Acylrestes durch die Nitrosogruppe ($\text{N}:\text{O}$) stattfindet, insbesondere dann, wenn der Acylrest an einem tertiären Kohlenstoffatom haftet.

Es liegt hier eine allgemeine Methode zur Gewinnung von wahren Nitroso-Abkömmlingen aliphatischer Carbonsäuren vor, wie wir demnächst ausführlich berichten werden. Heute sei die Methode nur an dem nachfolgenden Beispiele erläutert.

Die Einwirkung von nitrosen Gasen auf den Monoacetbernsteinsäureester (I) führt zum Nitroso-bernsteinsäureester (II), der alle Eigenschaften einer echten Nitrosoverbindung und überraschenderweise verhältnismäßig große Beständigkeit zeigt. Er ist ein leicht flüchtiges, blaues, monomolekulares Öl von stechendem Geruch, zeigt die Liebermannsche Nitroso-Reaktion, gibt bei der Oxydation Nitro-bernsteinsäureester (III), bei der Reduktion Asparaginsäureester (IV):



Schon beim Schütteln mit Wasser, noch leichter beim Behandeln mit Alkalicarbonaten oder Alkalihydroxyden, lagert sich der Nitroso-bernsteinsäureester, wie zu erwarten war, in den Isonitroso- oder Oximido-bernsteinsäureester (V) um:



Die eben geschilderte Reaktion, die zur Gewinnung des Nitroso-bernsteinsäureesters geführt hat, bietet nicht nur Interesse, weil durch sie die bisher unbekannt gewesenen wahren Nitroso-Abkömmlinge aliphatischer Carbonsäuren erschlossen werden, sondern auch deshalb, weil sich hier ein neuer Weg zur Darstellung von aliphatischen Nitro- und Aminocarbonsäuren eröffnet.

Darstellung von Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester.

10g Monoacetbernsteinsäure-diäthylester werden in ein enges, langes Reagensglas gegeben und dieses vollständig in Eis eingebettet.

Nachdem die Temperatur der Flüssigkeit auf 0° gesunken ist, leitet man unter fortwährendem Umschütteln die Gase ein, die sich beim Erwärmen von arseniger Säure mit konzentrierter Salpetersäure entwickeln.

Nach einer halben Stunde wird das Einleiten unterbrochen und die blaugrüne Flüssigkeit, in der sich eine Gasentwicklung bemerkbar macht, zwei Stunden unter Eiskühlung sich selbst überlassen.

Alsdann bringt man die blaugrüne Flüssigkeit in einen Vakuumexisicator aus dunklem Glase über Schwefelsäure.

Das Abhalten des Lichtes ist notwendig, da die Nitrosoverbindung unter Einwirkung desselben sich verhältnismäßig rasch zersetzt.

Man evakuiert den Exsiccator an der Saugpumpe und lässt ihn zwei Stunden mit ihr in Verbindung.

Hierdurch werden alle gelösten Gase entfernt, und es bleibt schließlich der Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester als eine schwer bewegliche Flüssigkeit von prächtig azurblauer Farbe zurück.

Es war nicht möglich, die Verbindung durch Destillation, selbst nicht bei Anwendung von sehr starkem Minderdruck, zu reinigen.

Sie ist aber, wie die analytischen Bestimmungen zeigen, sehr rein.

0.1250 g Sbst.: 0.2145 g CO₂, 0.0704 g H₂O. — 0.1830 g Sbst.: 14.8 ccm N (22°, 745 mm).

C₈H₁₃NO₅. Ber. C 47.29, H 6.40, N 6.89.

Gef. » 46.80, » 6.30, » 7.11.

Molekulargewichtsbestimmung in Äthylenbromid.

0.4865 g Sbst., gelöst in 90.38 g: $\mathcal{A} = 0.84^\circ$, M = 185. — 0.8555 g Sbst., gelöst in 90.38 g: $\mathcal{A} = 0.63^\circ$, M = 194.

Berechnet für C₈H₁₃NO₅. M = 203.

Spezifisches Gewicht des Nitrosobernsteinsäureesters . . . d₄¹⁸ = 1.20,

Brechungsindex n_D¹⁸ = 1.4419.

Molekularrefraktion $\mathfrak{M}_{Na} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d} = 44.79$.

Von den Eigenschaften des Nitroso-bernsteinsäure-diäthylesters ist in erster Linie die bereits erwähnte, prächtig azurblaue Farbe hervorzuheben, die schon mit Bestimmtheit anzeigt, daß hier eine echte Nitrosoverbindung vorliegt.

Auch zeigt der Ester in ausgezeichneter Weise die Liebermannsche Nitroso-Reaktion. Erhitzt man nämlich die Verbindung mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zugabe von etwas Phenol mäßig, so erhält man eine dunkelbraune dicke Flüssigkeit, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Natronlauge intensiv grün wird. Setzt man das Erhitzen mit Phenol und Schwefelsäure bis zum Siedepunkt der letzteren fort, so entsteht zunächst eine zähflüssige, rotbraune Masse, die beim Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Lauge kirschrot wird.

In Wasser ist der Nitrosobernsteinsäureester unlöslich. In Alkohol, Äther und Äthylenbromid löst er sich leicht auf.

Während die Lösung in Äthylenbromid gut haltbar ist und etwa 18 Stunden lang rein blau bleibt, werden die Lösungen in Äther und Alkohol in kurzer Zeit farblos, indem sich der Nitrosoester zur di-

molekularen, farblosen, bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls flüssigen Form polymerisiert oder in die Isonitrosoverbindung umlagert.

Auch beim Schütteln mit Wasser tritt diese Umlagerung ein, indem auch hier der blaue Ester alsbald farblos wird.

Oxydation des Nitroso-bernsteinsäure-diäthylesters zu Nitro-bernsteinsäure-ester.

Wir haben die Oxydation des Nitrosobernsteinsäureesters zu Nitrobernsteinsäureester mit verschiedenen Oxydationsmitteln, wie Kaliumpermanganat, Caroscher Säure, sowie Wasserstoffsperoxyd durchgeführt, und es ergab sich dabei, daß sie am glattesten bei Anwendung von Wasserstoffsperoxyd verläuft, weshalb wir auch nur die Oxydation mit diesem näher beschreiben.

10 g des ölichen, frisch bereiteten Nitrosobernsteinsäureesters werden mit der zur Oxydation berechneten Menge 10-proz. Wasserstoffsperoxyd und verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung mit fließendem Wasser und lebhaftem Durchschütteln allmählich versetzt. Am besten ist es, das Mercksche Perhydrol zu verwenden, das 30 Gewichtsprozente H_2O_2 enthält. Man wiegt von ihm 6 g ab und verdünnt sie mit Wasser auf das Dreifache. Beim Zufügen der Wasserstoffsperoxyd-Lösung verwandelt sich der blaue Nitrosokörper fast augenblicklich in die gelbe Nitroverbindung.

Man sammelt diese durch Aussehütteln der Reaktionsflüssigkeit mit Äther, trocknet die Ätherlösung mit frisch geglühtem Natriumsulfat und dunstet schließlich den Äther im Vakuum ab.

Die Nitroverbindung hinterbleibt als gelbes, dickflüssiges Öl von eigentlich scharfem, stechendem Geruch.

Da die Verbindung sich nicht unzersetzt destillieren läßt, auch nicht unter stark verminderterem Druck, und da sie auch bei starkem Abkühlen nicht fest wird, so wurde sie nach längerem Stehen im Vakuumexsiccatore über Schwefelsäure ohne weiteres zur Analyse gebracht.

0.1518 g Sbst.: 0.2467 g CO_2 , 0.0852 g H_2O . — 0.2240 g Sbst.: 12.9 ccm N (22°, 744 mm).

$C_8H_{13}NO_6$. Ber. C 43.83, H 5.93, N 6.39.

Gef. » 44.32, » 6.28, » 6.52.

Der Nitrobernsteinsäureester löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht in Wasser.

Beim raschen Erhitzen verpufft er.

Reduktion des Nitroso-bernsteinsäureesters zu Asparaginsäureester.

Man führt die Reduktion zweckmäßig mit Zinkstaub und Essigsäure durch und verfährt folgendermaßen:

10 g Nitrosobernsteinsäureester werden in 60 ccm verdünnter Essigsäure 1:1 gelöst. In die Lösung werden allmählich 30 g Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Anfangs erwärmt sich die Flüssigkeit sehr stark, und man tut gut, mit fließendem Wasser zu kühlen. Die blaue Farbe der Nitrosoverbindung schlägt rasch in gelb um.

Nachdem aller Zinkstaub eingetragen ist, wird, um die Reaktion sicher zu Ende zu führen, die Reaktionsmasse auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf filtriert man vom überschüssigen Zinkstaub ab, wäscht letzteren wiederholt mit verdünnter Essigsäure aus und fällt aus dem essigsauren Filtrate das Zink mit Schwefelwasserstoff.

Das Filtrat vom Schwefelzink wird im Vakuum eingedampft, bis ein öliger, brauner Rückstand hinterbleibt.

Man trägt dafür Sorge, daß die Temperatur beim Eindampfen 50° nicht übersteigt.

Aus dem schließlich hinterbleibenden essigsauren Salze wird der Asparaginsäureester durch Zufügen von Natriumbicarbonat-Lösung in Freiheit gesetzt.

Man nimmt den freien Ester in Äther auf, trocknet die Ätherlösung über Natriumsulfat und destilliert nach Abdampfen des Äthers den Rückstand im Vakuum.

Fast die gesamte Menge geht hierbei unter einem Druck von 10 mm bei 126—127°, unter einem Druck von 25 mm bei 150—152° über.

Schon aus diesem Siedepunkt ergibt sich, daß hier tatsächlich Asparaginsäureester vorliegt, denn E. Fischer¹⁾ gibt von demselben an, daß er unter einem Druck von 11 mm bei 126.5° siedet.

0.1710 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 738 mm).

$C_8H_{15}NO_4$. Ber. N 7.4. Gef. N 7.03.

Der Asparaginsäurediäthylester ist eine ölige, farblose Flüssigkeit von butterartigem Geruch.

Er löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht in Wasser.

Wir versuchten, den Asparaginsäureester noch weiter zu charakterisieren durch Herstellung des Pikrolonats, Pikrats, des Chloroplatinats und Chloraurats, erhielten aber nur beim Pikrolonat befriedigende Resultate.

Man stellt das Pikrolonat des Asparaginsäureesters dar, indem man den Ester mit gesättigter alkoholischer Pikrolonsäure versetzt. Das Pikrolonat scheidet sich alsdann in gelben Krystallen aus. Es schmilzt noch nicht bei 290°.

0.1320 g Sbst.: 18.3 ccm N (24°, 746 mm).

$C_8H_{15}NO_4 + C_{10}H_8N_4O_5$. Ber. N 15.45. Gef. N 15.70.

Stuttgart, Laborator. für Reine und Pharmazeut. Chemie an der Techn. Hochschule.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte **34**, 453 [1901].