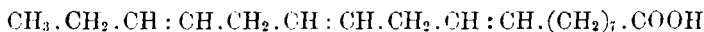


Ebenso wie Ölsäure und Elaidinsäure sind auch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linolensäure stereoisomer; ihre chemische Konstitution ist durch die Formel



auszudrücken.

## 208. Heinrich Wieland und Hermann Heß: Die Polymerisation der Knallsäure.

(III. Mitteilung über die Knallsäure<sup>1)</sup>.)

[Aus dem Chemischen Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. März 1909.)

### Einleitung.

Durch das Studium der Nitriloxyside war die Aufmerksamkeit des Einen von uns schon seit längerer Zeit auf die Polymerisationsverhältnisse der Knallsäure gerichtet, ein Gebiet, über dem noch ein ziemlich dichtes Dunkel gebreitet liegt, und auf dem die bekannten experimentellen Tatsachen in ihrer Vielgestaltigkeit einer einheitlichen Betrachtung noch hartnäckig widerstreben. Wenn wir von der Liebig'schen Fulminursäure,  $\text{NC.C(NO}_2\text{)H.CO.NH}_2$ , die beim längeren Kochen von Knallquecksilber mit Chlorkaliumlösung oder auch mit Wasser allein entsteht, sicherlich als Endglied einer Kette von Reaktionen, absehen, so finden wir erst in den Untersuchungen von A. Ehrenberg<sup>2)</sup> und von L. Scholvién<sup>3)</sup> wichtige Beobachtungen über die vorliegende Frage. Ehrenberg hat Knallquecksilber und Knallsilber in Äther durch Einleiten von Salzsäuregas zersetzt. Die freie Knallsäure, die er in der Ätherlösung vorhanden glaubte, fand er so zersetzlich, daß er es vorzog, der Inhalt der Lösung an Ammoniak zu binden. Dabei gelangte er zu der sog. Isofulminursäure. Von Nef wurde dann 10 Jahre später in einer grundlegenden Arbeit über die Knallsäure<sup>4)</sup> die experimentelle Seite von Ehrenbergs Entdeckung bestätigt, aber auch erweitert, indem er zeigte, daß der zersetzliche Inhalt von Ehrenbergs Ätherlösung nicht die freie Knallsäure, sondern ihr Additionsprodukt mit Chlorwasserstoff, das wichtige Formylchloridoxim,  $\text{H} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{C:N.OH}$ , war. Außerdem hat Nef bei der Umsetzung jener Formylchloridoximlösung mit Ammoniak ein neues Polymeres der Knall-

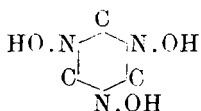
<sup>1)</sup> I. und II. Mitteilung diese Berichte **40**, 418 [1907] u. **42**, 820 [1909].

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **30**, 38 [1884]. <sup>3)</sup> Ebenda **32**, 461 [1885].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **280**, 303 [1894].

säure, die Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure,  $\text{NC.C(:N.OH).C(:N.OH)OH}$ , festgehalten und als Muttersubstanz der Ehrenberg-schen Körperreihe (Isifulminursäure und einiger damit verwandter Verbindungen) erkannt. Die Konstitution der Isifulminursäure kennt man noch nicht. — Aus dem kurz Skizzierten geht hervor, daß weder die Säure von Nef, noch die von Ehrenberg, obwohl sie Polymere sind, als spontane Polymerisationsprodukte der Knallsäure betrachtet werden können.

In scheinbar ganz anderer Richtung, wenigstens den Resultaten nach, bewegt sich die Untersuchung Scholviens. Er hat aus einer Knallnatriumlösung durch überschüssige Schwefelsäure die Knallsäure in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Daß wirklich die Knallsäure als solche sich im Äther befindet, glaubt er durch Regenerierung von Knallsilber daraus festgestellt zu haben. Nach kurzer Zeit, während sich die Ätherlösung beträchtlich erwärmt, ist die Knallsäure verschwunden, sie findet sich in polymerisiertem Zustand als »Isocyanursäure«<sup>1)</sup> vor. Nef, der die Existenzfähigkeit der freien Knallsäure an und für sich leugnet, interpretiert die von Scholviens mit Schwefelsäure bewirkte Zersetzung des Knallnatriums dahin, daß, ebenso wie Salzsäure zu Formylchloridoxim, so hier Schwefelsäure zu Formylsulfatoxim,  $\text{HO}_3\text{S.O} \begin{smallmatrix} \text{H} > \end{smallmatrix} \text{C:N.OH}$ , von der freien Knallsäure gebunden werde<sup>2)</sup>. Und aus dieser Verbindung gehe dann die Metafulminursäure hervor, die von Nef ob ihres angeblich explosiven Charakters für ein hexacyclisches Methylenderivat der Struktur



gehalten wird.

### 1. Kapitel. Die freie Knallsäure.

Ehe Gang und Ziel der Polymerisation eingehend erforscht werden konnten, war die Frage nach der Natur der freien Knallsäure selbst zu lösen. Es war von vornherein wenig wahrscheinlich, daß die Knallsäure,  $\text{C:N.OH}$ , diese nahe Verwandte der Blausäure,  $\text{C:NH}$ , nicht als solche, wenigstens in Lösung, sollte existieren können. Diese Annahme, die Nef aus ihrem großen Additionsvermögen ableitet, ließ

<sup>1)</sup> Im »Beilstein« findet sich die Säure umgetauft als Metafulminursäure, eine Bezeichnung, die wir in der vorliegenden Abhandlung auch angenommen haben.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **280**, 315.

sich leicht widerlegen. Wir hatten nur zu zeigen, daß die Ätherlösung von der Scholvienschen Umsetzung (Knallnatrium mit Schwefelsäure) keine Schwefelsäure enthält. Denn wenn wirklich das von Nef angenommene Formylsulfatoxim darin gelöst war, so mußte bei der Rückbildung von Knallsilber — beim Schütteln mit Silbernitrat — nebenbei Schwefelsäure auftreten. Sie fand sich aber auch nicht in Spuren, obwohl, im Einklang mit der Beobachtung Scholviens, eine glatte Rückverwandlung in Knallsilber möglich war. Auch der nach dem Ansäuern von Knallnatriumlösung mit Oxalsäure erhaltene Ätherauszug, der nach Nef Formyloxalatoxim,  $\text{HOOC} \cdot \text{OC} \cdot \text{O} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$ , enthalten sollte, gab mit Silbernitrat Knallsilber zurück, war aber auch frei von Oxalsäure.

Dem vom Nef'schen Standpunkt aus noch denkbaren Einwand, die Knallsäure könne als Hydrat,  $\text{HO} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}^3)$ , in die ätherische Lösung gegangen sein, wurde das Feld genommen, indem es gelang, die freie Knallsäure mit eiskalten Ätherdämpfen im Vakuum zu verflüchtigen und in der Vorlage als Knallsilber wieder aufzufangen. Damit ist mit aller Bestimmtheit gezeigt, daß die Knallsäure nicht nur in Lösung, sondern auch als Gas bei niedriger Temperatur (ca.  $-5^\circ$ ) in freiem Zustand existiert.

## 2. Kapitel. Die Polymerisation.

Beim Stehen verschwindet bald alle Knallsäure aus der ätherischen Lösung; sie verwandelt sich unter Erwärmung so gut wie vollständig in die krystallisierte und beständige Metafulminursäure von Scholvien, die demnach als das eigentliche Produkt der spontanen Polymerisation der Knallsäure angesehen werden muß. Die wichtigste Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war daher die Aufklärung ihrer Konstitution. Die oben angeführte Strukturformel ist von Nef ohne experimentelle Basis aufgestellt worden; sie ist schon deshalb wenig wahrscheinlich, weil die bei ihrer Gültigkeit zu erwartende Rückwärtsspaltung der Metafulminursäure in Knallsäure nicht statt hat, und weil die polymere Säure durchaus nicht den explosiven Charakter besitzt, den die Formel erforderte. In einer vor kürzerer Zeit erschienenen Arbeit, auf die wir hier nur verweisen können, suchen Palazzo und Tamburello<sup>4)</sup> neue Argumente für

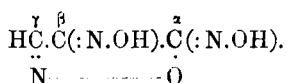
<sup>3)</sup> Nef erkennt bekanntlich diese Formel für die Formhydroxamsäure nicht an.

<sup>4)</sup> Gazz. chim. Ital. **37**, 7 [1907]; in dieser Arbeit wird auch die tricyclische Struktur  $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$ , diskutiert.

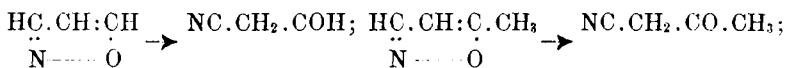
sie beizubringen, indes, wie sich ergeben wird, ohne Erfolg. Wir haben nämlich gefunden, daß die Scholviensche Metafulminursäure in ihrem Aufbau nicht, wie man seither glaubte, abseits von der Reihe der Nef-Ehrenbergschen Säuren liegt, daß sie vielmehr als wahres Polymerisationsprodukt der Knallsäure gleichzeitig die Stamm- und Ausgangs-Substanz für jene Säuren bildet. Sie geht nämlich mit äußerster Leichtigkeit in die Nefsche Cyan-isonitroso-acet-hydroxamsäure,  $\text{NC.C}(\text{N.OH}).\text{C}(\text{N.OH})\text{OH}$ , über, und da wir diese scharf und eindeutig auf der ihr von Nef gegebenen Konstitution festgelegt haben, so erscheint jetzt die Chemie der polymeren Knallsäuren — die Liebig'sche Fulminursäure allein fügt sich vorerst noch nicht ein — einheitlich in einen engen Ring gefaßt.

#### Die Konstitution der Metafulminursäure.

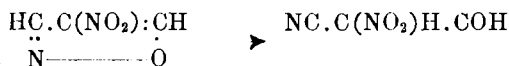
Die glatte Isomerisation der Metafulminursäure zur Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure führt für jene Säure bestimmt zur Konstitution des Isonitroso-isoxazon-oxims,



Dieser Ausdruck umfaßt ihre Reaktionen und enthält die klare Ableitung des Polymerisationsvorgangs. Die Umlagerung in die Nef'sche Säure erinnert sofort an die in gleicher Weise vor sich gehende Aufspaltung der Derivate des Isoxazolrings, die in  $\gamma$ -Stellung nicht substituiert sind. So hat Claisen<sup>1)</sup> gezeigt, daß das Isoxazol selbst durch Alkalien zu Cyan-acetaldehyd,  $\alpha$ -Methyl-isoxazol zu Cyan-aceton isomerisiert wird:



und in gleicher Weise wird nach H. B. Hill und Hale<sup>2)</sup>  $\beta$ -Nitro-isoxazol schon durch Wasser in der Kälte zum Cyan-nitro-acetaldehyd aufgespalten:



Diese Reaktionen sind die vollkommenen Ebenbilder der hier vorliegenden Umlagerung. Dabei treten bei Anwendung von Alkali in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3666 [1903]; 42, 59 [1909].

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 29, 272 [1903].

der ersten Phase die citronengelben Salze der intakten, ringförmigen Metafulminursäure auf, die rasch unter Farberhöhung in die der Nef'schen Säure übergehen. So gehört das zinnoberrote, von Scholvién beschriebene Silbersalz noch zu jenem Typus, während das nach dem Neutralisieren mit Ammoniak auskrystallisierende, gelbe Silbersalz sich schon von der aufgespaltenen Säure ableitet. Ferner ist nachgewiesen, daß das von Scholvién isolierte und analysierte sekundäre Ammoniumsalz identisch ist mit dem Ammoniumsalz, aus dem Nef seine Cyanisonitroso-acethydroxamsäure erhielt.

Der Übergang der einen Säure in die andere erfolgt auch schon beim kurzen Erwärmen der wäßrigen Lösung.

Bei diesen Befunden lag die Vermutung nahe, die Nef'sche Säure, so wie sie zuerst gewonnen wurde, möchte, nicht wie Nef<sup>1)</sup> glaubt, aus einer zwischen drei Molekülen Formylchloridoxim und Ammoniak sukzessive verlaufenden Reaktion, sondern aus zuerst durch Polymerisation von freier Knallsäure gebildeter Metafulminursäure hervorgegangen sein. Dies ist auch der Fall. Denn wenn man eine wäßrige Lösung von Formylchloridoxim in der Kälte mit 1 Mol. verdünntem Ammoniak umsetzt, entsteht glatt Metafulminursäure, eine Reaktion, die bei Verwendung von Soda als salzsäureabspaltendes Mittel die quantitativ verlaufende, präparative Darstellung der Säure in sich schließt. Es handelt sich demnach bei diesen Reaktionen um die einfache Zersetzung des Formylchloridoxims in Chlorwasserstoff und Knallsäure und im weiteren um die spontan und rasch verlaufende Polymerisation der Knallsäure zur Metafulminursäure, aus deren Veränderungen sich dann die Säure von Nef und die Glieder der Ehrenberg'schen Reihe ableiten.

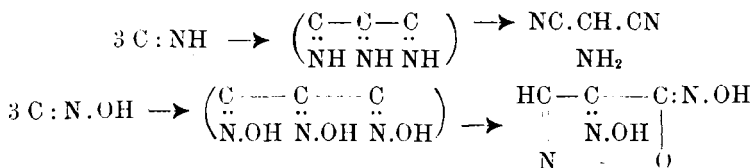
#### Der Mechanismus der Polymerisation.

Der Verlauf der Knallsäure-Polymerisation zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Vorgang bei der Blausäure, die sich, wie bekannt, durch Spuren von Alkali, auch unter Erwärmung, zu Amino-malonitril<sup>2)</sup> polymerisiert. Es zeigt sich bei diesen beiden einfachen Methylenderivaten die Tendenz, die freien Methylvalenzen durch die Polymerisation abzusättigen; die Valenzverteilung, die dieses intermolekulare Sättigungsbestreben nach sich zieht, führt bei der Blausäure zu der genannten Verbindung, während sie bei der Knallsäure im Ring des Isonitroso-isoxazonoxims ihren stabilen End-

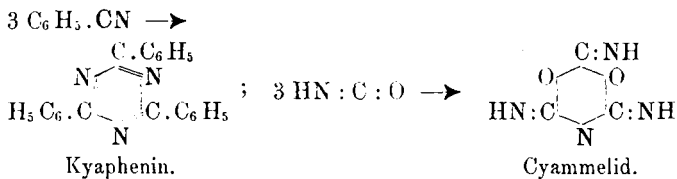
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **280**, 326.

<sup>2)</sup> R. Wippermann, diese Berichte **7**, 767 [1874]; **12**, 2162 [1879]; vergl. auch Nef, Ann. d. Chem. **287**, 347 [1895].

zustand findet. Die folgende Gegenüberstellung zeigt die Kongruenz der beiden Reaktionen:

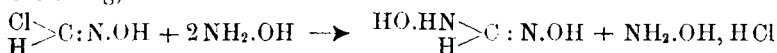


Damit ist ein neuer Beweis für die Zusammengehörigkeit von Blausäure und Knallsäure beigebracht, die in der geschilderten Form der »Methylen-Polymerisation« als echte Methylderivate allein dastehen. Denn die isomeren und homologen Glieder der gleichen Reihe mit vierwertigem Kohlenstoff, die Nitrile einerseits und die Isomeren der Knallsäure, Cyansäure und Formonitriloxyl<sup>1)</sup> andererseits, streben bei der Polymerisation dem symmetrischen Sechsring zu. Z. B.:

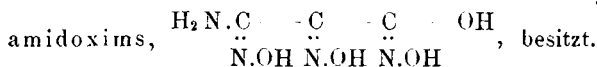


### 3. Kapitel. Formylchloridoxim und Hydroxylamin.

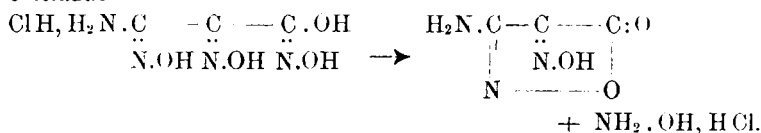
Die Wechselwirkung der beiden Substanzen, die nach der Gleichung,



zum Form-oxyamidoxim hätte führen sollen, gab eine Verbindung von amphoterem Charakter, die als Chlorhydrat isoliert wurde und die die Konstitution des Isonitroso-malonydroxamsäure-

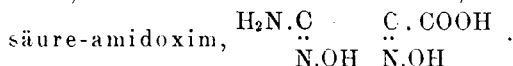


Sie verliert mit großer Leichtigkeit, schon beim Erwärmen der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats, ein Mol. Hydroxylamin, um in eine orangerote, explosive Säure überzugehen, die ebenfalls mit der Knallsäure polymer ist. Diese Säure hat die Konstitution des Amido-isonitroso-isoxazolons und ist nach folgendem Schema entstanden:

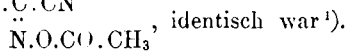


<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 805 [1909].

Sie bildet orangerote Salze, die mit überschüssigem Alkali leicht in die farblosen des aufgespaltenen Rings übergehen; die zugehörige Säure, die daraus isoliert werden konnte, ist das Isonitroso-malonsäure-amidoxim,



Hr. E. Gmelin, der gemeinsam mit dem Einen von uns kurz nach uns auf ganz anderem Wege zum Amido-isonitroso-isoxazon gelangt ist, hat auf dem Weg des Abbaus die Struktur dieses Amidoxims und damit die der Glieder der ganzen Reihe scharf bewiesen; er konnte mit Essigsäureanhydrid Kohlendioxyd daraus abspalten und dabei einen Körper gewinnen, der mit Cyan-acetyl-formamidoxim,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{CN}$



Die Erklärung des Reaktionsverlaufs zwischen Formylchloridoxim und Hydroxylamin hat uns anfangs große Schwierigkeiten bereitet, bis die vorstehend mitgeteilten Erfahrungen mit einem Mal einen klaren Einblick gaben. Wir erkannten, daß auch hier das Hydroxylamin zuerst bloß als Alkali wirkt (wie oben Ammoniak), daß es also Chlorwasserstoff abspaltet, während die frei werdende Knallsäure in *m*-Fulminursäure übergeht. Durch den Überschuß von Hydroxylamin (2 Mol.) findet Isomerisation zur Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure,  $\text{NC} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$ , statt, die ihrerseits als Nitril Hydroxylamin zu jenem primären Reaktionsprodukt addiert. Daß die Reaktion in dieser Weise verläuft, wurde durch die in gleichem Sinne erfolgende Umsetzung der Metafulminursäure mit Hydroxylamin sicher bewiesen. Die hier wiedergegebenen Vorgänge schließen, als Ergänzung zu den Ausführungen im ersten Teil der Abhandlung, einen scharfen Konstitutionsbeweis für die Nefsche Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure in sich.

### Spezieller Teil.

#### I. Über die freie Knallsäure.

Knallquecksilber wurde in Portionen von 32 g nach der Vorschrift von Nef<sup>2)</sup> durch Schütteln mit 8% Natriumamalgam in Knallnatrium übergeführt. Die etwa 10-prozentige Lösung dieses Salzes wurde unter Kühlung im Kältegemisch mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert bis zur deutlichen Bläuung von Kongopapier, und die freigemachte Knallsäure durch zweimaliges Ausschütteln mit vorgekühltem Äther aufgenommen. Schon bei dieser Prozedur wird durch Poly-

<sup>1)</sup> Die betreffende Abhandlung ist kürzlich an die Redaktion der »Ann. d. Chem.« eingesandt worden. H. W.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 280, 307.

merisation in geringer Menge Metafulminursäure gebildet, die mit in den Äther geht. Ein Teil der Ätherlösung gab mit schwach salpetersaurer Silbernitratlösung durchgeschüttelt, eine reichliche Krystallisation von Knallsilber, mit allen Eigenschaften dieses Salzes.

Von dem im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Präparat gaben 0.1305 g Subst.: 0.1234 g AgCl.

CNO Ag. Ber. Ag 72.00. Gef. Ag 71.18.

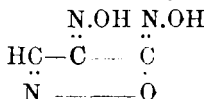
Von Schwefelsäure war in der wäßrigen Lösung auch nicht die Spur nachzuweisen. Auch wenn die Knallnatriumlösung mit dem doppelten Äquivalent Schwefelsäure in der geschilderten Weise zerlegt wurde, fand sie sich nicht im Äther vor. Das von Nef angenommene Formylsulfatoxim tritt also nicht auf. Ebenso wenig wurde beim Ansäuern mit Oxalsäure diese Säure von der in Freiheit gesetzten Knallsäure gebunden.

Die Knallsäure geht vielmehr in beiden Fällen in freiem Zustand in den Äther.

Die Ätherlösung verwahrt nur bei starker Kühlung die Knallsäure einige Zeit unverändert. Läßt man sie bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so findet sehr bald, wie Scholvién entdeckte, unter bedeutender Erwärmung die Polymerisation zur Metafulminursäure statt. Dabei kommt der fürchterliche, die Blausäure an Heftigkeit weit übertragende Geruch der Knallsäure vollständig zum Verschwinden. Die Isolierung der Metafulminursäure läßt sich nach den Angaben Scholviéns leicht und glatt bewirken.

Zur Destillation der Knallsäure wurde die frisch bereitete, stark gekühlte Ätherlösung mittels Capillare an der Luftpumpe verdampft. Die Dämpfe passierten einen mit Eis-Kochsalz-Lösung beschickten Kühler und wurden in schwach saurer 5-prozentiger Silbernitratlösung absorbiert. Als bald schieden sich in der Vorlage in Menge die feinen Nadeln des Knallsilbers aus. Zur scharfen Identifizierung diente die enorme Explosivität und die Spaltung durch konzentrierte Salzsäure, bei der das gebildete Hydroxylamin durch sein Verhalten gegen Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung, gegen Quecksilberoxyd und gegen Kupferacetat einwandfrei nachgewiesen wurde.

## II. Über die Metafulminursäure (Isonitroso-isoxazon-oxim),



Eine vorzügliche Methode zur Darstellung, die fast theoretische Ausbeuten gibt, fanden wir in der Umsetzung von Formylchloridoxim



mit der berechneten Menge Soda. Es sei darauf hingewiesen, daß die durch Hydroxylionen (Alkali jeder Art)<sup>1)</sup> erfolgende Zerlegung dieses Chlorids in Chlorwasserstoff und Knallsäure im Gegensatz steht zu der gleichen Reaktion bei den substituierten Hydroxamsäurechloriden,

z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{N.OH} \end{smallmatrix}$ ,  $\text{H}_3\text{C}_2\text{OOC} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{N.OH} \end{smallmatrix}$ , aus denen bekanntlich Ni-

triloxyde,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix} = \text{N}$ ,  $\text{H}_3\text{C}_2\text{OOC} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix} = \text{N}$ , entstehen<sup>2)</sup>. Formonitril-

oxyd,  $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix} = \text{N}$ , oder seine Umsetzungsprodukte wurden hier nicht angetroffen. Die freie Knallsäure polymerisiert sich so rasch<sup>3)</sup>, daß sie fast augenblicklich als *m*-Fulminursäure erhalten wird.

Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung von Formylchloridoxim, wie man sie aus 24 g Knallsilber (= 20 g Silber) nach Nef (a. a. O., S. 308) gewinnt, dampft man in einem vorher tarierten Rundkolben an der Capillare, anfangs im Wasserbade von 15°, zum Schluß mit der Verdampfungskälte des Äthers kühlend, im Vakuum ein, bestimmt die Menge des nahezu äthertrocknen, in sternförmig gruppierten, langen Nadeln krystallisierenden Rückstands (13 g), löst ihn möglichst rasch in wenig eiskaltem Wasser und läßt dazu die kalt gesättigte Lösung von 8.5 g Soda unter steter Kühlung tropfen. Beim Einfallen eines jeden Tropfens tritt eine intensiv gelbe Färbung auf (Natriumsalz der Metafulminursäure), die beim Umschütteln wieder verschwindet; zugleich erhebt sich der betäubende Geruch der Knallsäure. Wenn fast alle Soda zugesetzt ist, bleibt die gelbe Färbung bestehen, und mit einem Mal, namentlich beim Reiben, gesteht das Ganze zu einem Brei der schneeweißen, glänzenden Nadeln der Metafulminursäure. Man saugt ab, wäscht mit Eiswasser und trocknet auf Ton.

Die Ausbeute beträgt 7 g; sie entspricht nahezu der theoretischen. Das auf Ton 3–4 Stunden an der Luft getrocknete Rohprodukt schmilzt ruhig bei 85–86° (Scholvin 81°), nach dem Umkrystallisieren

<sup>1)</sup> Auch durch wäßriges Ammoniak. Anilin reagiert dagegen nach Nef (Ann. d. Chem. **280**, 318) substituierend; es bildet sich Formanilidoxim  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C:N.OH} \end{smallmatrix}$ . Man wird bei Ausschluß von Wasser auch die Reaktion mit Ammoniak wohl in diesem Sinne leiten können.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **27**, 2199 [1894]; **40**, 1667 [1907].

<sup>3)</sup> Es scheint, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel beeinflußt wird, und zwar im beschleunigenden Sinn von Wasser weit mehr als von Äther.

aus heißem Wasser, wobei man nur kurz erhitzen darf, ändert sich der Schmelzpunkt nicht. Dagegen verwittert die Säure im Vakuum über Schwefelsäure rasch, nach und nach auch beim längeren Liegen an der Luft, und wird nach 3 Tagen gewichtskonstant. Eine Probe wurde über Phosphorpentoxyd im absoluten Vakuum noch weiter getrocknet, ohne daß das Gewicht sich änderte. Die trockne Säure verpufft jetzt, in Übereinstimmung mit Scholviens Angaben, bei 106°.

0.1520 g Sbst.: 0.1561 g CO<sub>2</sub>, 0.0337 g H<sub>2</sub>O. — 0.1027 g Sbst.: 29.6 ccm N (18°, 726 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 27.91, H 2.32, N 32.56.

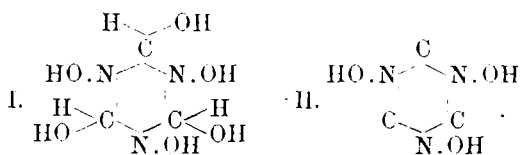
Gef. » 28.01, » 2.48, » 32.21.

Auf dem Spatel erhitzt, verpufft die wasserfreie Säure schwach, gegen Schlag und Reiben ist sie — im Gegensatz zu der Angabe von Scholvien — vollkommen unempfindlich. Die Löslichkeit ist in kaltem Wasser gering, in heißem bedeutend, in Alkohol löst sie sich leicht, in Äther ziemlich leicht, in Benzol<sup>1)</sup> und Gasolin ist sie unlöslich. Die wasserhaltige Säure zeigt ungefähr die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. Die kaltbereitete wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine nicht sehr intensive braunrote Färbung, die auf Zusatz von verdünnter Salzsäure sofort verschwindet (Unterschied gegenüber einer Hydroxamsäure). Silbernitrat gibt einen zinnoberroten, Bleiacetat einen citronengelben, Mercurinitrat nach einiger Zeit einen orangegelben, Kupferacetat einen braunen Niederschlag. Zum Vergleich haben wir die Metafulminursäure (wie oben angegeben) nach der Vorschrift von Scholvien dargestellt. Auch dieses Präparat schmolz, aus Wasser umkrystallisiert und an der Luft getrocknet, bei 86° und verpuffte wasserfrei bei 105° (eine Mischung mit unserer Säure bei 106°). Sein explosiver Charakter war ebenso schwach ausgeprägt, sodaß hier dem Entdecker wohl ein Irrtum unterlaufen sein mag. Auch die anderen Eigenschaften waren die gleichen.

Das Hydrat der Metafulminursäure. Wie erwähnt, existiert die Scholviensche Säure in einer Hydrat- (Schmp. 86°) und einer Anhydrid-Form (Zersetzungsp. 106°). Eine annähernd stimmende Elementaranalyse mit einem »nur zwischen Fließpapier abgepreßten« Präparat (19.06% C und 5.3% H, anstatt 19.6% C und 4.9% H) veranlaßte Scholvien, in dem Hydrat 3 Mol. Krystallwasser anzunehmen. Auf Grund dieser Annahme kommen neuerdings Palazzo und Tamburello in der schon zitierten Arbeit zu dem Schluß,

<sup>1)</sup> Scholvien beschreibt seine Säure als leicht löslich in Benzol, was der Wirklichkeit nicht entspricht.

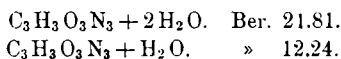
das Hydrat sei eine polymerisierte Formhydroxamsäure (I), die durch Wasserverlust in die wahre Metafulminursäure (II) umgewandelt werde.



Es hat sich nun gezeigt, und auch die genannten Autoren sprechen von ähnlichen Wahrnehmungen, daß in keinem Falle 3 Mol. Wasser in dem Hydrat zu finden sind, daß vielmehr das Krystallwasser (1 oder 2 Mol.) locker mit bedeutender Tension in der Verbindung haftet und schon beim Liegen an der Luft zum größten Teil (bis auf 4.5 %) in kurzer Zeit weggeht, daß es sich also offenbar um einfaches Krystallwasser handelt, dem wir bei der Konstitution derartiger Hydrate keinen Ausdruck geben können. Damit stimmt auch überein, daß das Anhydrid aus Wasser sofort wieder als Hydrat krystallisiert.

Je eine Probe der nach Scholvien (1) und dem neuen Verfahren (2) dargestellten Säure wurde aus Wasser amkrystallisiert und vier Stunden zwischen Filtrierpapier an der Luft liegen gelassen. Schmelzpunkt der beiden Präparate bei 84–85°. Die Krystalle waren noch vollkommen glasklar, ohne die geringsten Anzeichen von Verwitterung. Sie wurden nun gewogen, 48 Stunden über Schwefelsäure im Vakuum der Wasserluftpumpe und weitere 4 Stunden im absoluten Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet, Zersetzungspunkt 106°.

1. 0.198 g Subst. hatten verloren 0.0377 g H<sub>2</sub>O = 19.0 %.  
 2. 0.343 » » » » 0.0669 » » = 19.5 %



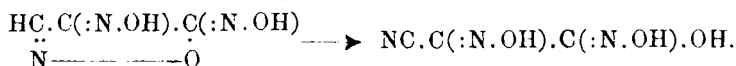
Man steht nach diesem Resultat vor der Alternative, entweder anzunehmen, unsere Präparate hätten nach dem 4-stündigen Trocknen an der Luft das mechanisch gebundene Wasser nicht vollständig oder außer ihm schon einen Teil des Hydratwassers verloren. Da wir keinen markanten Punkt in der Entwässerungskurve auffinden konnten, wollen wir über die Zahl der Wasser-Moleküle (ob 1 oder 2) nicht entscheiden (obwohl uns die Formel + 1 H<sub>2</sub>O die wahrscheinlichste dünkt), glauben aber doch die Annahme eines konstitutionell verschiedenen Trihydrats unmöglich gemacht zu haben. Daß Hydrat und

Anhydrid gleiche Konstitution<sup>1)</sup> besitzen, darauf deutet unter anderem auch der Schmelzpunkt der Mischprobe (92°).

Metafulminursäure aus Formylchloridoxim und Ammoniak.

Nef hat bekanntlich beim Schütteln einer ätherischen Formylchloridoximlösung mit konzentriertem Ammoniak nach dem Vorgang Ehrenbergs das Ammoniumsalz der Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure,  $\text{NC.C(:N.ON).C(:N.OH).OH}$ , erhalten. Schon beim Nacharbeiten der Nef'schen Vorschrift wurde das primäre Auftreten der Metafulminursäure an der flüchtigen, intensiven Gelbfärbung erkannt. Sie wurde als erstes Produkt dieser Reaktion isoliert, indem zur konzentrierten, wäßrigen Lösung von Formylchloridoxim die berechnete Menge 4-prozentiges Ammoniak unter Kühlung zugetropft wurde. Die beim Reiben rasch auskrystallisierenden Nadeln waren im Schmelzpunkt und in allen Eigenschaften mit der *m*-Fulminursäure identisch.

Die Umlagerung der Metafulminursäure in Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure,



Erwärmt man die heiß gesättigte Lösung der Metafulminursäure nur wenige Minuten weiter, so krystallisiert beim Erkalten nichts mehr aus. Die Reaktionen der Lösung sind andere geworden (das zinnoberrote Silbersalz erscheint nicht mehr, die Färbung mit Eisenchlorid hat ihren Ton verändert), und beim Eindampfen im Vakuum, oder besser durch öfteres Ausäthern, gewinnt man die Nef'sche Hydroxamsäure in farblosen Krusten, die alsbald den richtigen Schmelzpunkt von 117—118° zeigen. Eigenschaften und Reaktionen der isomeren Säure sind die folgenden. Löslichkeit: Spielend löslich in Wasser und den Alkoholen, leicht in Äther, ziemlich leicht in Chloroform, mäßig in Eisessig, unlöslich in Benzol und Gasolin. Mit Eisenchlorid: Blutrotfärbung, die an der Einfallstelle und mit einem Überschuß blaurot erscheint und durch Zutropfen von Salzsäure nicht zum Verschwinden gebracht wird. Mit Silbernitrat entsteht langsam ein gelbes, krystallinisches Silbersalz, in Salpetersäure und Ammoniak

<sup>1)</sup> Das Trioxim:  $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C.OH,} \\ \parallel \quad \parallel \quad | \\ \text{N.OH N.OH N.OH} \end{array}$  an das man bei Formulierungsver-

suchen für das Hydrat denken könnte, kann schon wegen der geringen Wasserlöslichkeit der wasserhaltigen Metafulminursäure nicht in Frage kommen; jene Verbindung müßte leicht von Wasser gelöst werden.

leicht löslich; seine ammoniakalische Lösung scheidet nach kurzem Stehen, rasch beim Erwärmen, einen roten, flockigen Niederschlag ab. Bleinitrat gibt einen hell crème-gelben Niederschlag, Mercurinitrat einen gelben, Kupferacetat ein spinatgrünes Salz. In Alkalien löst sich die Säure mit hellgelber Farbe, beim Kochen wird Ammoniak entbunden. Der Vergleich der durch Umlagerung erhaltenen Säure mit der nach Nefs Methode<sup>1)</sup> dargestellten Substanz erwies die vollständige Identität in allen Reaktionen.

Während die Eigenschaften der Säure mit Ausnahme des sauren Geruchs, den sie besitzen soll, nach unseren Erfahrungen in reinem Zustand jedoch nicht besitzt, in guter Übereinstimmung mit den Angaben Nefs gefunden wurden, können wir ihren Gehalt an  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser nicht bestätigen. Wir fanden die Säure vom Zersetzungspunkt 118—119°, nach Nefs Methode dargestellt, wasserrfrei.

0.1433 g Sbst.: 0.1458 g CO<sub>2</sub>, 0.0354 g H<sub>2</sub>O. -- 0.1274 g Sbst.: 36.6 ccm N (16°, 718 mm).

$C_3H_3O_3N_3$ . Ber. C 27.91, H 2.32, N 32.56.  
 $C_3H_3O_3N_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . » » 26.09, » 2.90, » 30.43.  
 Gef. » 27.75, » 2.76, » 31.97.

Wahrscheinlich war das Analysenmaterial Nefs, aus Äther-Gasolin umkrystallisiert, doch nicht ganz rein, denn auch wir erhielten von einem in gleicher Weise gereinigten, aus Metafulminursäure dargestellten Präparat (Schmp. 117—118°) keine genauen Werte.

0.2190 g Sbst.: 0.2181 g CO<sub>2</sub>, 0.0582 g H<sub>2</sub>O.  
 Gef. C 27.16, H 2.97.

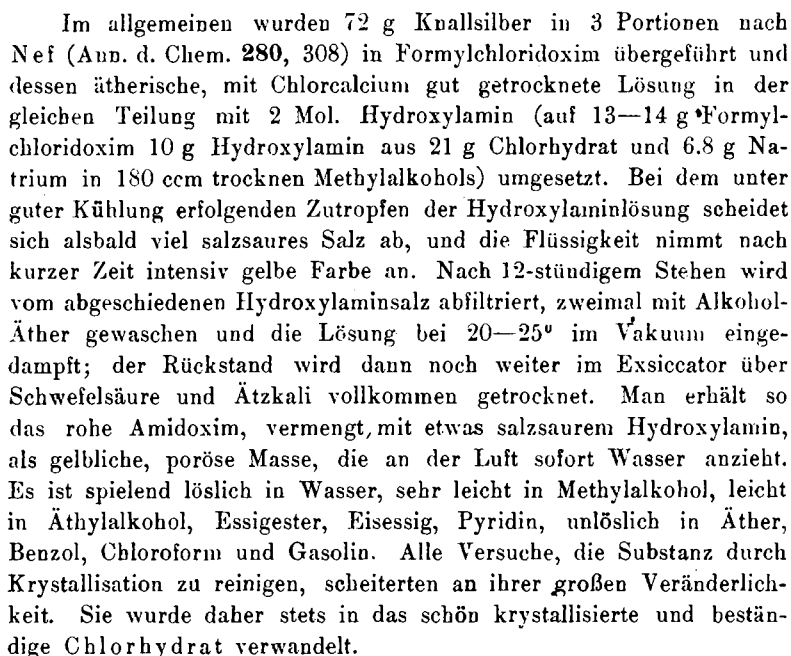
Auch beim Umkrystallisieren aus Eisessig, aus dem die Säure in vollkommen farblosen Tafeln herauskommt, gewinnt man sie nicht rein, der Schmelzpunkt liegt bei 110°, so daß es scheint, als ob bei allen Krystallisationen die Substanz teilweise zersetzt werde. Am reinsten erhielten wir denn auch stets das Rohprodukt aus reinem Ausgangsmaterial.

Der Übergang der Metafulminursäure in Cyanisonitroso-acet-hydroxamsäure erfolgt mit Alkalien sofort. Sie löst sich im ersten Augenblick mit intensiv citronengelber Farbe, die aber momentan verblaßt. Ebenso entsteht beim Übergießen mit gesättigter Barytlösung anfangs die citronengelbe Bariumsalzlösung, aus der bald das hellgelbe Salz der Nefschen Säure auskrystallisiert (löslich auf Zusatz von mehr Wasser). Es ist daher in keinem Fall möglich, die

<sup>1)</sup> Bei der Umsetzung von Formylchloridoxim mit konzentriertem Ammoniak nach Nef machten wir mehrfach die Beobachtung, daß das Ammoniumsalz sich auf Ton plötzlich unter starker Rauchentwicklung und Erwärmung zersetzte. Man kann dem entgegenreten, wenn man nach dem Absaugen mit kaltem, absolutem Alkohol wäscht.

Das von Scholvien in alkoholischer Lösung gewonnene sekundäre, gelbe Ammoniumsalz ist identisch mit dem schon von Ehrenberg erwähnten und von Nef zur Isolierung benutzten Ammoniumsalz der Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure. Jenes verpufft bei 124°, während das Nefsche, aus verdünntem (50-prozentigem) Alkohol vorsichtig umkrystallisiert, sich bei 128° zersetzt. Die Reaktionen der wäßrigen Lösungen waren die gleichen, und die Isolierung der Säuren aus beiden Salzen und ihre Vergleichung bestätigte vollkommen die Identität.

**Isonitroso-malonyhydroxamsäure-amidoxim,**



Zu diesem Zweck löst man das erhaltene Rohprodukt (12 g) in der Kälte in möglichst wenig wasserfreiem Methylalkohol, versetzt, um das mit gelöste und sehr schwer abtrennbare Hydroxylaminchlorhydrat umzusetzen, mit etwas Aceton und läßt nach einiger Zeit die

berechnete Menge alkoholischer Salzsäure (1 Mol.) von ca. 10 % unter guter Kühlung langsam zufließen. Beim Reiben krystallisierte das Chlorhydrat in schönen, stets schwach gelb gefärbten Krystallen aus, die sich beim Stehen, namentlich auf vorsichtigen Zusatz von absolutem Äther, vermehren. Das so gewonnene Chlorhydrat ist nie ganz rein, eignet sich aber vortrefflich für die weitere Umsetzung. Da es in Lösung außerordentlich leicht weiter verändert wird und deshalb nicht weiter umkrystallisiert werden kann, haben wir zur Erlangung von Analysensubstanz die Krystallisation mit alkoholischer Salzsäure fraktioniert vorgenommen und so auch einigermaßen reine Präparate vom Zersetzungspunkt 148—149° erhalten. Die so gewonnene Substanz ist frei von salzsaurem Hydroxylamin, sie reduziert Fehling'sche Lösung nicht mehr. Doch lassen die Analysen erkennen, daß immer noch eine stickstoffärmere Verbindung, wenn auch in geringer Menge, beigemischt ist.

0.1364 g Sbst.: 0.0948 g CO<sub>2</sub>, 0.0448 g H<sub>2</sub>O. — 0.1181 g Sbst.: 29.1 ccm N (17°, 720 mm). — 0.1330 g Sbst.: 33.2 ccm N (18°, 718 mm). — 0.1751 g Sbst.: 0.1282 g AgCl.

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>.HCl. Ber. C 18.13, H 3.52, N 28.21, Cl 17.89.  
Gef. » 18.95, » 3.67, » 27.40, 27.59, » 18.10.

Eine Reinigung des Chlorhydrats, das sich übrigens in trockenem Zustand monatelang unverändert hält, durch Krystallisation ist nicht möglich, da schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, die Lösungen sich gelb färben; dabei wird salzsaures Hydroxylamin abgespalten und das im weiteren beschriebene Isoxazolone gebildet. Indes haben wir so gut wie vollkommen reine Präparate erhalten, als wir, bekannt mit dem Mechanismus der Bildung der Base, Hydroxylamin auf reine *m*-Fulminursäure einwirken ließen. Dabei wird, wie oben erörtert, zuerst die Nef'sche Säure gebildet, die als Nitril das Hydroxylamin zur Amidoximgruppe addiert. Die Komponenten wurden in molekularem Verhältnis in Methylalkohol unter Kühlung zusammengebracht; nach 12-stündigem Stehen wurde die Lösung, wie beschrieben, behandelt und aus dem trocknen, kaum gelblich gefärbten Rückstand das schön krystallisierte, jetzt farblose Chlorhydrat dargestellt. Der Zersetzungspunkt lag bei 151—152°.

0.141 g Sbst.: 0.0950 g CO<sub>2</sub>, 0.0431 g H<sub>2</sub>O. — 0.1313 g Sbst.: 33.2 ccm N (16°, 709 mm). — 0.1460 g Sbst.: 0.1076 g AgCl.

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>.HCl. Ber. C 18.13, H 3.52, N 28.21, Cl 17.89.  
Gef. » 18.37, » 3.42, » 27.78, » 18.22.

Löslichkeit: Das Chlorhydrat löst sich spielend in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol — aus der warmen Lösung krystallisiert es in großen, schön ausgebildeten Prismen —, sehr wenig in

Aceton, Essigester und kaltem Eisessig, gar nicht in Äther, Chloroform und Gasolin.

Reaktionen: Eisenchlorid gibt eine intensiv carmoisinrote Färbung, die mit Salzsäure nur langsam verschwindet; Ferrosulfat und Natriumacetat geben einen dunkelvioletten Niederschlag, in verdünnter Salzsäure mit schwarzroter Farbe löslich. Mit Kupferacetat entsteht eine rotbraune Fällung, ziemlich schwer löslich in verdünnter Salzsäure, unlöslich in Ammoniak, mit Mercurinitrat und Natriumacetat ein in Salpetersäure schwer lösliches, gelbes Salz. Die mit Silbernitrat versetzte und vom Chlorsilber abfiltrierte Lösung gibt mit wenig Ammoniak ein krystallisiertes, farbloses Silbersalz, im Überschuß von Ammoniak löslich; beim Kochen tritt sofortige, beim Stehen in der Kälte allmähliche Reduktion unter Spiegelbildung ein.

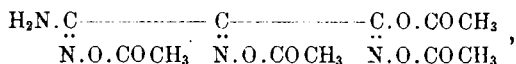
Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, aus Jodkaliumlösung wird nach und nach Jod ausgeschieden (infolge von Isoxazonbildung vergl. unten).

Bariumsalz. In dieser Form läßt sich das Amidoxim am besten aus seiner wäßrigen Lösung (Mutterlaugen usw.) isolieren und von beigemischtem Hydroxylamin abtrennen. Das Salz fällt auf Zusatz von Barytwasser als schwach gelber, leicht filtrierbarer Niederschlag, schwer löslich in Wasser, aus; es enthält ein Atom Barium und anscheinend  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser.

0.1145 g Sbst.: 0.0871 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2428 g Sbst.: 0.1856 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ba 44.77. Gef. Ba 44.77, 44.99.

Versuche aus dem Bariumsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure das freie Amidoxim rein zu erhalten, schlugen fehl; dagegen kann man durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid leicht sein Tetraacetylderivat,



bekommen. 1.4 g Bariumsalz werden unter Kühlung mit ca. 4 ccm Essigsäureanhydrid übergossen, und, nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, noch einige Minuten im siedenden Wasserbade erwärmt. Beim Zersetzen des überschüssigen Anhydrids mit wenig Wasser scheidet sich der Acetylkörper als schweres, schneeweißes Pulver ab. 0.8 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig zeigt es den Schmp. 177° (unter Zersetzung).

0.1402 g Sbst.: 0.2049 g  $\text{CO}_2$ , 0.0532 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1301 g Sbst.: 19.6 ccm N (17°, 707 mm).

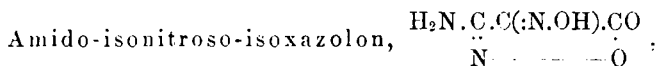
$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_4$ . Ber. C 40.00, H 4.24, N 16.97.

Gef. » 39.86, » 4.24, » 16.45.

Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und zeigt keine Eisenchlorid-Reaktion. Diese tritt indes wieder auf, nachdem er kurz mit Alkalien erwärmt worden ist.



Die typischste Reaktion des Amidoxims ist der leicht erfolgende Übergang in



unter Abspaltung von Hydroxylamin. Dieser Prozeß geht schon beim kurzen Erwärmen der konzentrierten, wäßrigen Lösung des Chlorhydrats auf dem Wasserbade vor sich; die Lösung färbt sich orange-gelb, und beim Erkalten krystallisiert die neue Verbindung aus. Auch in alkalischer Lösung, beim Erhitzen mit Soda, findet diese Reaktion statt. Zur präparativen Gewinnung haben wir das fein gepulverte Chlorhydrat in Portionen von 0.5 g mit je 5 ccm Eisessig im Reagensglas kräftig gekocht, bis in der dunkel orangeroten Flüssigkeit alles in Lösung gegangen war. Der reichlichen Krystallisation, die sich beim Erkalten absetzt, wird nach dem Trocknen mit wenig Wasser das salzsaure Hydroxylamin entzogen; der schön orangegelbe Rückstand wurde zur Analyse aus heißem Wasser umkrystallisiert. Zugespitzte Nadeln ohne Glanz. Zersetzungspunkt 159° unter Bildung einer braunen Rauchwolke. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft die Substanz. Aus 5 g Chlorhydrat wurden so gewöhnlich 3.3 g Isoxazolon erhalten, nahezu die theoretische Menge.

0.1466 g Sbst.: 0.1491 g CO<sub>2</sub>, 0.0383 g H<sub>2</sub>O. — 0.1580 g Sbst.: 45.9 ccm N (13°, 726 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 27.91, H 2.30, N 32.56.

Gef. » 27.74, » 2.92, » 32.35.

Die Löslichkeit ist groß in siedendem Wasser, bedeutend in heißem Eisessig, gering in beiden in der Kälte (in Wasser < 0.5 %), recht gering in den Alkoholen, Äther und Essigester, fast unmerklich in Gasolin, Phenol und Äthylenbromid. Mit Eisenchlorid entsteht schwach olivbraune Färbung, Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden nicht reduziert, Kupferacetat gibt einen schmutzig braungrünen Niederschlag. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung wird langsam Jod in Freiheit gesetzt (wohl durch die tautomere Nitroso-Enolform,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{NO}) \cdot \text{C}(\text{OH})$ ), die Liebermannsche Reaktion gibt der Körper nicht. Permanganat wird langsam entfärbt.

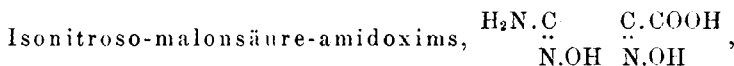
Das Silbersalz fällt aus der wäßrigen Lösung auf Zusatz von Silbernitrat als prächtig scharlachroter Niederschlag aus; leicht löslich in Ammoniak, ziemlich schwer in verdünnter Salpetersäure; beim Erwärmen damit wird Cyansilber gebildet. Das trockne Silbersalz ist explosiv.

0.1413 g Sbst.: 0.0860 g AgCl.

C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Ag. Ber. Ag 45.76. Gef. Ag 45.81.

Gegen Säuren ist das Isoxazolon beständig; von konzentrierter Schwefelsäure wird es ohne Gasentwicklung mit gelber Farbe gelöst; konzentrierte Salzsäure spaltet weder in der Kälte, noch bei kurzem Kochen Hydroxylamin ab; beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird, wie erwähnt, Blausäure abgespalten.

Verhalten gegen Alkalien. In Soda und Ammoniak löst sich das Isoxazolon mit orangeroter Farbe; die Salze sind in diesen Lösungen beständig. Dagegen wird bei Anwendung von kaustischem Alkali oder Baryt in geringem Überschuß das erst entstandene Salz in das farblose des aufgespaltenen Rings verwandelt. Zur Isolierung dieser Säure, des



wurde das Isoxazolon in Portionen zu 1 g mit je 80 ccm einer gesättigten Barytlösung unter Kühlung und Umschütteln übergossen; die erst entstehende orangerote Lösung entfärbt sich bald und scheidet ein schwer lösliches, fast farbloses Bariumsalz aus; man löst es in der nötigen Menge 50-prozentiger Essigsäure, fällt das Barium mit Schwefelsäure und dampft die von beiden freie Lösung im Vakuum ein. Der krystallisierte Rückstand wird mit etwas absolutem Alkohol angerieben und durch Krystallisation aus wenig heißem Wasser rein erhalten. Sternförmig gruppierte, farblose Nadelchen vom Zersetzungspunkt 166°.

0.1955 g Sbst.: 0.1747 g CO<sub>2</sub>, 0.0574 g H<sub>2</sub>O. — 0.1045 g Sbst.: 26.9 ccm N (17°, 718 mm). — 0.1842 g Sbst.: 47.0 ccm (21°, 722 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 24.49, H 3.40, N 28.57.

Gef. » 24.37, » 3.28, » 28.55, 28.03.

Die Substanz löst sich spielend in heißem, bedeutend in kaltem Wasser, sehr leicht in Pyridin, sehr schwer in den drei gebräuchlichen Alkoholen, Äther und Eisessig. Die Färbung mit Eisenchlorid ist nicht sehr intensiv rotbraun. Eisenvitriol und Natriumacetat geben dagegen eine überaus starke purpurrote Färbung, die auch beim Kochen nicht verschwindet. Eisenfeile färbt die wäßrige Lösung des Amidoxims allmählich violettrot. Kupferacetat fällt ein blaugrünes, Bleiacetat ein gelbes Salz. Silbernitrat gibt nach Zugabe von wenig Ammoniak ein farbloses, krystallisiertes Silbersalz, das sich mit mehr Ammoniak in ein gelbes (wahrscheinlich sekundäres) verwandelt. Durch Ammoniak im Überschuß wird es gelöst, die Lösung scheidet beim Stehen langsam, in der Hitze sofort metallisches Silber aus.