

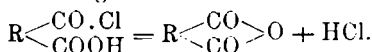
608. J. Houben und H. Kauffmann: Über Chlor- und Brom-oximido-essigsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. November 1913.)

Carbonsäuren, mit ihren Chloriden oder Bromiden zusammengebracht, bilden in ziemlich allgemeiner Reaktion die zugehörigen Anhydride.

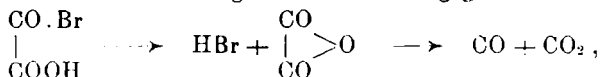
Denkt man sich diese Reaktion auf Dicarbonsäuren übertragen, so würde sich das Anhydrid aus dem Halb-chlorid der Säure bilden müssen nach der Gleichung:



Am interessantesten ist nach dieser Richtung das Halb-chlorid und -bromid der Oxalsäure. Freilich wären hier statt des Oxalsäureanhydrids wohl dessen Zerfallsprodukte zu erwarten, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Denn ersetzt man im Äthylenoxyd auch nur ein Methylengruppe durch Carbonyl, so ist man schon bei der unbeständigen, Kohlensäure abspaltenden Klasse der α -Lactone angelangt. Der Ersatz auch des zweiten Methylens aber kann nach andern Beobachtungen nur verstärkend auf die Labilität des Systems wirken.

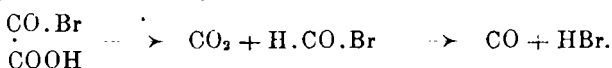
Die Halb-haloide der Oxalsäure sind nicht bekannt. Staudinger und Anthes¹⁾ rechnen vielmehr mit einem raschen Zerfall dieser Verbindungen in allen Fällen, in denen sie sich etwa bilden könnten. Nach ihnen kann auch bei der Darstellung des Oxalylchlorids aus Oxalsäure und Phosphorpentachlorid das Halb-chlorid nicht als Zwischenstufe angenommen werden, da sonst infolge seines vorauszu- sehenden Zerfalls die immerhin reichliche Bildung von Oxalylchlorid nicht stattfinden könnte. Die genannten Forscher nehmen vielmehr die primäre Bildung eines Anlagerungsprodukts aus je einer Molekel Oxalsäure und zwei Molekeln Pentachlorid an, woraus dann, unter Umgehung des Halb-chlorids, direkt das Oxalylchlorid entsteht. Mit Phosphorpentabromid hingegen soll die Oxalsäure ein Halb-bromid und folglich nur Zersetzungsprodukte, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Bromwasserstoff, aber kein Oxalylbromid, liefern, eine Anschauung, die das verschiedene Verhalten der Oxalsäure in der Tat gut erklärt.

Aus unserer Kenntnis der Zerfallsprodukte können wir einen sicheren Schluß über die Reihenfolge, in welcher sie sich bilden, nicht ableiten. Das von Staudinger und Anthes gegebene Schema,



¹⁾ H. Staudinger und E. Anthes, B. 46, 1428 [1913].

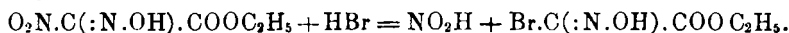
entspricht der Auffassung, daß sich zuerst Bromwasserstoff abspaltet. Mit ihr steht das eingangs Erörterte im Einklang. Als zweite, wenn gleich weniger plausible Möglichkeit kommt aber auch die primäre Abspaltung von Kohlensäure in Betracht, die über das -- natürlich weiter in Kohlenoxyd und Bromwasserstoff zerfallende -- Ameisensäurebromid führen müßte:



Der Mechanismus der Kohlensäure-Abspaltung wäre allerdings hier, wie in andren Fällen, dem der Malonsäure, der Anthranilsäure usw., völlig ungeklärt.

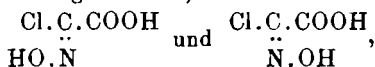
Es ist uns nun vor kurzem geglückt, zwar nicht die Oxalsäurehalbhoide selbst, wohl aber deren Oxime, d. h. die Chlor- und die Brom-oximido-essigsäure, in analysenreinem, krystallisiertem Zustande herzustellen¹⁾. Wir gewannen diese durch Hydrolyse ihrer Ester mit Hilfe eines besonderen Verseifungsverfahrens, das sich wäßrig-ätherischer konzentrierter Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure bedient und noch in manch andren Fällen gute Dienste leisten dürfte.

Den zu der Verseifung nötigen Chlor-oximido-essigester bereiteten wir uns nach Jovitschitsch²⁾, den Brom-oximido-ester, den auch bereits Jovitschitsch³⁾, wenn auch nur in Reagensglas-Versuchen dargestellt hat, indessen auf weit bequemere und ergiebigere Weise, indem wir Essigester-nitrolsäure statt mit dem von Jovitschitsch angewandten Brom mit Bromwasserstoffsäure behandelten:



Da sich die Gruppen $\text{C}(:\text{N.OH})\text{Cl}$ und $\text{C}(:\text{N.OH})\text{Br}$ in Reaktivität und chemischen Eigenschaften ganz ähnlich der CO.Cl - bzw. CO.Br -Gruppe verhalten⁴⁾, steht uns in den Halogen-oximido-essigsäuren ein sehr erwünschtes Untersuchungsmaterial zu Gebote, um den Zerfall von Säure-halbhaldoiden zu studieren.

Die Chlor-oximido-essigsäure wird durch Wasser nur zum kleinsten Teil in Chlorwasserstoff, Kohlensäure und Knallsäure zersetzt. Zum weitaus größten Teile bleibt sie unverändert und kann durch Ausäthern zurückgewonnen werden. Ob und wie weit sich hier die beiden möglichen Konfigurationen,



verschieden verhalten, war vor der Hand nicht zu entscheiden.

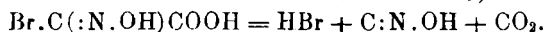
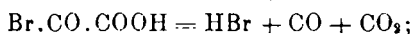
¹⁾ J. Ilouben und H. Kauffmann, B. **46**, 2823 [1913].

²⁾ M. Jovitschitsch, B. **39**, 785 [1906].

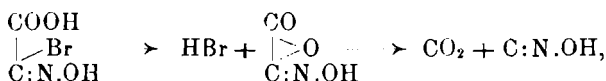
³⁾ M. Jovitschitsch, B. **39**, 786 [1906].

⁴⁾ Man vergleiche z. B. H. Wieland, B. **40**, 1677 [1907].

Im Gegensatz zur Chlor-oximido-säure zerfällt die Brom-oximido-essigsäure mit Wasser sofort und sehr energisch, indem die Flüssigkeit gleichsam aufzusieden scheint, in Bromwasserstoff, Kohlensäure und Knallsäure, d. h. also völlig analog dem Oxalsäure-halbbromid:



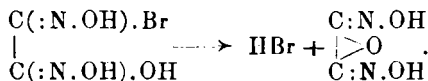
Überträgt man das von Staudinger und Anthes für den Zerfall des Oxalsäure-halbbromids gegebene Schema auf die Brom-oximido-essigsäure,



so müßte man als Zwischenprodukt das Oxim des Kohlensesquioxys erwarten, dessen weiterer Zerfall Kohlensäure und Knallsäure liefern würde.

Um dieses Zwischenprodukt, wenn möglich, zu fassen, erwärmten wir nunmehr die Brom-oximido-essigsäure vorsichtig mittels eines Ölbad im Vakuum in einem Säbelkolben. In der Tat konnten wir ein krystallisierendes Zwischenprodukt beobachten, kleine, wohlausgebildete, glänzende, gelbliche Krystalle, die keinesfalls mehr aus Brom-oximido-essigsäure bestanden und die sich rasch in der Vorlage ansammelten. Leider besaßen sie außerordentlich kurze Lebensdauer und zersetzten sich, trotzdem die Vorlage ganz in Eis gebettet wurde, sehr bald unter deutlicher Gasentwicklung.

Ob nun hier wirklich das Oxim des Kohlensesquioxys vorlag oder aber — falls man die zweite der beiden oben erwähnten Zersetzungsmöglichkeiten in Betracht zieht — das gleichfalls noch unbekannte Formylbromid-oxim, muß die weitere Untersuchung lehren. Nebenher sind Versuche zur Darstellung der Brom-oximido-acet-hydroxamsäure in Gang gesetzt worden, um von hier aus vielleicht zur entsprechenden Di-oximido-Verbindung zu gelangen:



Von der Chlor- und Brom-oximido-essigsäure interessierten uns namentlich auch die Chloride und Bromide, weil wir beabsichtigen, sie mit Hilfe von Metallen wie Zink, Magnesium und dergl. der vollständigen Deshalogenierung zu unterwerfen.

Es gelingt auch, die Chlor-oximido-essigsäure — die wir zunächst in Angriff genommen haben] — mit Phosphorpentachlorid in ihr Chlorid, das Chlor-oximido-acetylchlorid, $\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, überzuführen. Doch ist es sehr schwer, das Chlorid zu isolieren, zum

Teil deshalb, weil auch die Oximidogruppe — wie ja von der Beckmannschen Umlagerung her bekannt geworden ist — von Phosphorhaloiden leicht angegriffen wird.

Um sie zu schützen, versuchten wir, die Oximidogruppe zu acetylieren, und gelangten mittels kochenden Acetylchlorids glatt zu einer neuen, schön krystallisierenden Säure, der Acetoximido-chlor-essigsäure von der Formel $C.Cl(:N.O.CO.CH_3).COOH$. Eine Anhydridbildung konnten wir, trotzdem ein Überschuß von Acetylchlorid zur Anwendung kam, nicht beobachten.

Die neue Säure besitzt natürlich auch noch die interessanten Eigenschaften eines Oxalsäure-halbechlorid-Abkömmlings und soll daher ebenfalls in Bezug auf ihre Zersetzungen studiert werden.

Durch Verreiben der Acetoximido-chlor-essigsäure mit Phosphor-pentachlorid unter Petroläther — der zum Abschluß des überaus empfindlichen Reaktionsproduktes von der Luftfeuchtigkeit dient und die Ausbeute ganz wesentlich erhöht — erhielten wir glatt das Acetoximido-chlor-acetylchlorid, $[CH_3.CO.O.N:]CCl.CO.Cl$. Von ihm aus hoffen wir, durch Behandlung mit Bromwasserstoff auf ähnliche Weise zum gebromten Bromid zu kommen, wie Staudinger und Anthes vom Oxalylchlorid und andren Säurechloriden zu den entsprechenden Bromiden gelangt sind¹⁾.

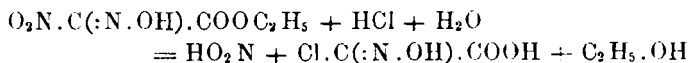
Noch weit empfindlicher als die Chlor-oximido-essigsäure ist die Brom-oximido-säure, und es ist noch unsicher, ob es gelingen wird, auf direktem Wege ihre Haloide, namentlich das Bromid, herzustellen.

Experimentelles.

Die kürzlich beschriebene

Oximido-chlor-essigsäure²⁾

haben wir inzwischen in einer Operation direkt aus Essigester-nitrolsäure mit Hilfe einer Lösung von Äther in rauchender Salzsäure nach der Gleichung:



¹⁾ H. Staudinger und E. Anthes, B. 46, 1431 [1913].

²⁾ Steinkopf und Jürgens — J. pr. [2] 83, 453 [1911] — haben, worauf uns Hr. Dr. Steinkopf brieflich aufmerksam macht, die früher als β -Hydroxam-oxalsäure-imidchlorid und dessen Acetylderivat beschriebenen Verbindungen später als Chlor-oximido- bzw. -acetoximido-acetamid erkannt, ebenso auf gleichem Wege wie wir Dichlor-*anti*-glyoxim, auf andrem — durch mehrwöchige Behandlung von Nitro-essigsäure mit Chlorwasserstoff — kleine Mengen Chlor-oximido-essigsäure gewonnen, was wir bedauern, übersehen zu

darzustellen gelernt. Da das Verfahren aber noch weiter verbesserungsfähig erscheint, gedenken wir, es erst in seiner hoffentlich demnächst ausgearbeiteten Endform mitzuteilen.

Zur weiteren Kennzeichnung der Säure wurde sie der Titration unterworfen. Bei der Beurteilung der dabei erhaltenen Ergebnisse ist aber selbstverständlich im Auge zu behalten, daß die Säure schon mit Wasser allein zu einem kleinen Teile unter Kohlendioxyd-Abspaltung in Knallsäure und Salzsäure zerfällt und eine Neutralisierung der beiden Säuren die Spaltung nur beschleunigen, übrigens dann zur Vortäuschung einer zweibasischen Säure führen kann.

0.2610 g Säure verbrauchten in wäßriger Lösung bis zum Umschlag der Phenolphthalein-Färbung 3.85 ccm *n*-Natronlauge. Auf eine zweibasische Säure der Formel $C_2H_2O_3NCl$ berechnen sich 4.22 ccm.

0.1544 g Säure verbrauchten 22.92 ccm $1/10$ -*n*. Lauge. Berechnet 24.99 ccm.

Die neutralen, bei der Titration erhaltenen Lösungen der Säure geben mit Kupfersulfat-Lösung grüne Färbung und Trübung, erst beim Erwärmen Fällung, mit Ferrosulfat-Lösung tiefrote Färbung, mit Silbernitrat hellgelben Niederschlag, der beim Erwärmen dunkel wird, mit Sublimatlösung keine Fällung, mit Bleiacetat-Lösung gelbliche Trübung.

Die Chlor-oximido-essigsäure besitzt wahrscheinlich das der Formel $Cl.C(:N.OH).COOH$ entsprechende Molekulargewicht. Zur Sicherheit wurde aber versucht, ihr Molekulargewicht auf kryoskopischem Wege zu bestimmen. Da Benzol in der Kälte die Säure zu wenig löst, wurde eine Bestimmung in Eisessig ausgeführt. Die erhaltenen Resultate stimmten indessen nicht auf eine Chlor-oximido-essigsäure, sondern merkwürdigerweise auf ihr Acetylderivat.

0.2296 g Säure, in 10.57 g Eisessig gelöst, gaben eine Gefrierpunkts-Depression von 0.515° .

$Cl.C(:N.OH).COOH$. Ber. M 123.5.

$Cl.C(:N.O.CO.CH_3).COOH$. Ber. M 165.5. Gef. M 164.5.

Das

Ammoniumsalz der Oximido-chlor-essigsäure

erhält man durch Überleiten trocknen Ammoniaks über die absolut-ätherische Lösung bis zur beginnenden Gelbfärbung. Dann wird sofort abgebrochen und der weiße Niederschlag abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Da das

haben. Sie geben aber für das aus Wasser krystallisierte Dichlor-glyoxim einen 20° tiefer liegenden Schmelzpunkt an und von der Chlor-oximido-essigsäure, sie zersetze sich in Lösung schon bei schwachem Erwärmen, habe sich daher nicht umkrystallisieren lassen, während unser Verfahren die reichliche Gewinnung krystallisierter Säure in wenigen Stunden gestattet. Auch das Chlor-oximido-acetonitril haben die genannten Autoren — freilich nur in Decigrammen — erhalten und ohne die uns geglückten Analysen, Schmelz- und Siedepunkts-Bestimmungen ausführen zu können.

Ammoniumsalz mit Sodalösung noch unter Gelbfärbung Kohlendioxyd entwickelt, ist wohl nur das Carboxyl an Ammoniak gebunden. Dies ist jedoch nicht mit Sicherheit anzugeben.

Acetoximido-chlor-essigsäure, $\text{Cl.C}(\text{:N.O.CO.CH}_3\text{).COOH}$.

5 g Chlor-oximido-essigsäure werden mit 30 g Acetylchlorid 30 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht. Unter Salzsäure-Entwicklung geht allmählich alle Säure in Lösung. Ist die Salzsäure-Entwicklung beendet, so läßt man das Acetylchlorid im Vakuumexsiccator über Ätzkali verdampfen. Es bleiben farblose, sternförmig gruppierte Krystalle zurück, die leicht in Wasser, weniger leicht in Äther, heißem Benzol, heißem Chloroform, schwer in Petroläther, Ligroin, kaltem Benzol und Chloroform löslich sind. Zur Trennung von etwa unveränderter Säure wird aus Chloroform, hierauf aus Benzol umkrystallisiert. Die Säure schmilzt dann im Capillarrohr bei $73-74^\circ$ unter Zersetzung.

0.2003 g Sbst.: 15.0 ccm N (17° , 757 mm Hg von 16°). — 0.1015 g Sbst.: 0.0885 g AgCl.

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{NCl}$. Ber. N 8.46, Cl 21.43.

Gef. » 8.65, » 21.57.

Auch mit der Chlor-acetoximido-essigsäure ließ sich eine genaue Titration nicht durchführen, da sie ebenfalls sehr zersetzlich ist. Daß sie wirklich der angegebenen Formel entspricht und nicht etwa unter der Einwirkung des kochenden Acetylchlorids ein gemischtes Anhydrid der Chlor-oximido-essigsäure und der Essigsäure entstanden ist, geht unter andrem auch aus der Bildung eines normalen Säurechlorids hervor.

Acetoximido-chlor-acetylchlorid, $\text{CH}_3\text{.CO.O.N:C(Cl).CO.Cl}$
(Acetoximido-oxalychlorid).

5 g Chlor-acetoximido-essigsäure werden mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in einer Reibschale unter Petroläther verrieben. Es tritt sofort Reaktion ein, nach deren Beendigung der Petroläther abdestilliert und der flüssige Rückstand im Vakuum fraktioniert wird. Nach dreimaliger Destillation, wobei jedes Mal nur immer der ganz konstant siedende Anteil abgetrennt wurde, erhielt man ein vollkommen farbloses Öl vom Sdp. 95° bei 13 mm Druck. Dies ist das gesuchte Chlorid. Es löst sich in Äther und Petroläther, reagiert heftig mit Wasser und bildet an der Luft rasch die Säure zurück.

0.1487 g Sbst.: 9.6 ccm N (25° , 763 mm Hg von 22°). — 0.1563 g Sbst.: 0.2454 g AgCl.

$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{NCl}_2$. Ber. N 7.61, Cl 38.55.

Gef. » 7.26, » 38.84.

Wie man sieht, stimmen die Analysen nicht ganz scharf. Denn es ist außerordentlich schwer, das Chlorid vollständig von Halogenphosphorverbindungen zu trennen.

Obschon die Bildung des Chlorids ziemlich quantitativ vor sich zu gehn scheint, erhält man das reine Präparat nur in schlechter Ausbeute, da bei der Fraktionierung zuviele Vor- und Nachläufe abgeschieden werden müssen. Wir wollen aber einen neuen Weg zur Isolierung einschlagen, wobei die von Staudinger¹⁾ beim Oxalylchlorid gemachten Beobachtungen verwertet werden sollen.

Noch größere Schwierigkeiten macht die Reindarstellung des Chlorids der Chlor-oximido-essigsäure, $\text{Cl.C}(:\text{N.OH}).\text{CO.Cl}$, also des Oximidoderivats des Oxalylchlorids. Wir hoffen aber trotzdem, demnächst darüber berichten zu können.

Die ätherische Lösung des Acetoximido-oxalylchlorids reagiert mit pulverisiertem Zink, wenn etwas Sublimat zugegeben wird, nicht aber mit Quecksilber, am besten mit Zinkstaub, und man erhält eine farblose, ätherische Lösung. Noch bedeutend glatter reagiert das Oximido-oxalylchlorid. Auf diese Reaktionen kommen wir in einer besonderen Mitteilung zurück.

Darstellung des Oximido-brom-essigesters.

Jovitschitsch²⁾ hat diesen Ester nach zwei Methoden, aber nur im kleinsten Maßstabe — im Reagensglase — dargestellt, einmal, indem er Brom auf eine ätherische Lösung von Essigester-nitrolsäure einwirken ließ, das andere Mal durch Einwirkung von Brom auf ätherischen Chlor-oximido-essigester. Im ersten Falle wird also ein Ersatz der Nitrogruppe, im zweiten Falle des Chloratoms durch Brom erzielt, und Jovitschitsch scheint mit einem direkten Austausch der genannten Substituenten zu rechnen. Wenn auch unter bestimmten Umständen eine Verdrängung der Nitrogruppe namentlich bei Anwendung eines großen Überschusses von Brom nichts Auffallendes hat, so liegt es doch namentlich für die Deutung der zweiten Reaktion — Verdrängung des Chlors durch Brom — nahe genug, an eine Mitwirkung des Bromwasserstoffs zu denken, der durch Einwirkung des Broms auf das Lösungsmittel, den Äther, entstehen muß. Denn daß Bromwasserstoff in ganz oder fast wasserfreiem Zustande Essigester-nitrolsäure leicht in Brom-oximido-essigester überführt, konnten wir experimentell nachweisen und stimmt ja auch mit den Angaben Jovitschitschs über die Bildung von Chlor-oximido-essigester aus Essigester-nitrolsäure und Salzsäure überein. Dann hätte auch die zweite Reaktion wenig Auffallendes, da ja Staudinger Oxalylchlorid und andre Säurechloride mit Bromwasserstoff in die entsprechenden

¹⁾ H. Staudinger und E. Anthes, B. 46, 1431, Fußnote 1 [1913].

²⁾ M. Jovitschitsch, B. 39, 786, 787 [1906].

Säurebromide verwandeln konnte. Da Jovitschitsch in beiden Fällen keine Angaben über die Ausbeuten macht, muß unsere Auffassung noch einer experimentellen Prüfung unterzogen werden. Trifft sie zu, so dürfte es ein Leichtes sein, die Chlor-oximido-essigsäure und ihr Chlorid in die entsprechenden gebromten Verbindungen überzuführen, die, da sie sich mit Metallen besonders leicht deshalogenieren lassen, ein erhöhtes Interesse für uns besitzen.

Das von Jovitschitsch¹⁾ als Nebenprodukt beobachtete, »äußerst scharf riechende Öl« dürfte nichts anderes als Dibrom-äther gewesen sein, keineswegs aber, wie er vermutet, »Bromsubstitutionsprodukte in der Oximidogruppe«.

Zur raschen Bereitung größerer Mengen Brom-oximido-essigesters benutzten wir folgendes Verfahren:

100 g Essigester-nitrolsäure — deren Darstellung ist bereits früher angegeben²⁾ — werden mit 200 g 60-prozentiger Bromwasserstoffsäure versetzt und allmählich 100–200 ccm Äther zugegeben. Man schüttelt das Gemisch 2 Stunden lang auf der Maschine, verdünnt mit Wasser, äthert aus und konzentriert den mit Natriumsulfat entwässerten Auszug auf dem Wasserbade. Den Rückstand krystallisiert man aus einem Gemisch von zwei Dritteln Ligroin und einem Drittel Petroläther um, wäscht das Ausrystallisierte, schöne, farblose Krystalle, mit Petroläther und trocknet im Exsiccator. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmilzt die Substanz im Capillarrohr bei 93°. Jovitschitsch gibt 85–86° an. (Ausbeute: 35–40 g aus 100 g Acet-essigester.)

Obschon die Gegenwart von Wasser die Reaktion in ungünstigem Sinne beeinflußt, arbeitet man doch besser mit — allerdings möglichst konzentrierter — wäßriger Bromwasserstoffsäure als z. B. mit bromwasserstoff-gesättigtem Eisessig, da bei Anwendung des letztgenannten das Reaktionsprodukt nicht so glatt ausgeäthert werden kann.

Verseifung des Oximido-brom-essigesters zu Brom-oximido-essigsäure, Br.C(N.OH).COOH.

Da die freie Brom-oximido-essigsäure durch Wasser augenblicklich lebhaft zersetzt wird, wurde die Verseifung des Esters analog der bereits beschriebenen des Chlor-oximido-essigesters³⁾ ausgeführt.

12 g des gebromten Esters werden in 40 ccm Äther gelöst. Dazu werden unter Kühlung 108 g einer 60-prozentigen Bromwasserstoffsäure gegeben und die Lösung 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierbei bleibt die Temperatur recht niedrig — ca. 65° —, und es entweicht nur wenig Bromwasserstoff. Nach dem Erkalten wird mit wenig Wasser nur bis zu dem Punkte, daß sich die

¹⁾ M. Jovitschitsch, B. **39**, 787 [1906].

²⁾ J. Houben und H. Kauffmann, B. **46**, 2834 [1913].

³⁾ J. Houben und H. Kauffmann, B. **46**, 2834, 2835 [1913].

Ausätherung bewerkstelligen läßt, verdünnt und mit recht viel Äther oft und rasch ausgeschüttelt. Doch läßt sich die Zersetzung der Brom-oximido-essigsäure auch so nicht ganz vermeiden. Die ätherischen Auszüge werden sofort mit Natriumsulfat entwässert, dann der Äther verdampft und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert, was viel leichter von statten geht als bei der Chlor-oximido-säure. Die Brom-oximido-essigsäure kommt reichlich und in schönen, farblosen Nadelchen aus der Benzollösung heraus, während unverscifter Ester in Lösung bleibt und durch Eindampfen daraus zurückgewonnen werden kann. Man erhält 5 g umkrystallisierte Säure, entsprechend 50% der Theorie. Verseift man mit konzentrierterer Säure als angegeben, so sind die Resultate schlechter; doch lassen sie sich wahrscheinlich durch Verlängerung des Kochens noch verbessern.

Die aus Benzol umkrystallisierte und im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Säure sintert beim Erwärmen im Capillarrohr bei 88° und zersetzt sich bei 110°. Im Vakuum bei der Siedetemperatur des Acetons über Phosphorpentoxyd getrocknet, ist sie analysenrein.

0.1829 g Sbst.: 0.0955 g CO₂, 0.0186 g H₂O. — 0.1951 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 755 mm Hg von 19°). — 0.1897 g Sbst.: 0.2110 g Ag Br.

C₂H₂O₃NBr. Ber. C 14.29, H 1.20, N 8.34, Br 47.59.

Gef. » 14.24, » 1.14, » 8.22, » 47.33.

Die Oximido-brom-essigsäure — das Oxim des Oxalsäure-halb-bromids — ist sehr hygroskopisch, spielend leicht löslich in Wasser (unter Zersetzung), löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Petroläther, außer aus Benzol auch aus Chloroform gut krystallisierbar. Erwärmt man sie vorsichtig im Vakuum (15 mm), so setzen sich in der mit Eis gekühlten Vorlage — man benutzt zweckmäßig Destillationskolben mit angeschmolzener Vorlage — bald schwach gelbliche, wohlausgebildete Krystalle fest, die sich aber rasch wieder unter Gasentwicklung zersetzen. Über die Art der Entstehung und des Zerfalls der Verbindung ist in der Einleitung einiges gesagt.

Wie die Chlor-oximido-essigsäure, so läßt sich nach unseren jüngsten Beobachtungen auch die Brom-oximido-säure direkt aus Essigester-nitrolsäure mit einer Lösung starker Bromwasserstoffsäure in Äther bereiten. Dieses Verfahren, das die Gewinnung der Säure zu einer weitaus bequemeren zu machen berufen erscheint, bedarf noch der weiteren Ausarbeitung.

Knallsäure-Lösungen aus Oximido-brom-essigsäure.

Wie schon erwähnt, vollzieht sich mit Wasser eine völlige Zersetzung der Brom-oximido-essigsäure unter lebhafter Gasentwicklung. Zugleich tritt der unangenehme, dem der Blausäure täuschend ähnliche Geruch der Knallsäure auf, deren Entstehen leicht mit Silber-

nitrat-Lösung nachgewiesen werden kann. Auf Zusatz derselben fällt ein dicker Niederschlag von Bromsilber und Knallsilber aus. Durch kochendes Wasser läßt sich ihm das Knallsilber entziehen, das sich beim Abkühlen reichlich in schönen, nadelförmigen Krystallen abscheidet.

Namentlich zur raschen Bereitung wäßriger Lösungen von Knallsäure scheint die Brom-oximido-essigsäure geeignet. Man löst sie in Wasser auf und versetzt die Lösung, nachdem alle Kohlensäure entwichen ist, mit der berechneten Menge von Silbercarbonat. Ist aller Bromwasserstoff gebunden und löst sich der aus einer Probe des Filtrats mit Silbernitrat gefällte Niederschlag klar in heißem Wasser auf, so stellt das Filtrat eine reine, wäßrige Knallsäure-Lösung vor, die nur noch durch Kohlensäure verunreinigt ist.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

509. C. Paal und E. Windisch: Über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der Katalysatoren.

III. Versuche mit Platin als Wasserstoff-Überträger.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1913.)

Im Anschlusse an die beiden ersten Mitteilungen¹⁾ haben wir das Verhalten des auf Metallpulvern und unlöslichen Metallverbindungen niedergeschlagenen Platins als Wasserstoff-Überträger geprüft, und zwar diente wieder als zu reduzierende Substanz ein flüssiges Fett, das Baumwollsamöl. Neben den 11 Metallen Magnesium, Aluminium, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink, Silber, Zinn, Blei und Wismut wurden auch Magnesiumoxyd, Magnesiumcarbonat, basisches Bleicarbonat und basisches Wismutnitrat in den Kreis der Untersuchung gezogen. Die hierbei erzielten Ergebnisse sind insofern nicht völlig mit denen der in den beiden ersten Mitteilungen (l. c.) beschriebenen Palladium-Versuche vergleichbar, als die platiniierten Präparate im Schüttelgefäß mit dem zu reduzierenden, flüssigen Fett gemischt und dann erst die Luft durch Wasserstoff verdrängt wurde. Hierbei konnte, obwohl während des Durchleitens des Gases nicht geschüttelt wurde, doch eine unbekannte, freilich nur geringe Menge Wasserstoff in jenen Fällen schon vor Beginn des eigentlichen Versuches aufgenommen worden sein, bei

¹⁾ B. 44, 1013 [1911]; 46, 3069 [1913].