

284. Victor Meyer und Alois Janny: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Aceton.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Um die Resultate, welche wir beim Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf substituirte Acetone (Bichlor- und Nitrosoaceton) erhalten haben¹⁾, für die Beurtheilung der Constitution des Nitrosoacetons verwerthen zu können, war es nothwendig, die Muttersubstanz der Acetoximsäure kennen zu lernen und zu ermitteln, wie sich die einfachsten Acetone gegen Hydroxylamin verhalten. Hierbei haben wir gefunden, dass das Aceton mit äusserster Leichtigkeit von Hydroxylamin angegriffen und glatt in einen Körper von höchst charakteristischen Eigenschaften übergeführt wird.

Vermischt man eine wässrige Lösung von Hydroxylamin (salzsaures Hydroxylamin, mit genau der äquivalenten Menge zehnpcentiger Sodalösung versetzt) mit Aceton und überlässt das Gemenge sich selbst, so ist nach 24 Stunden der Geruch des Acetons verschwunden. Extrahirt man nun mit Aether, so hinterlässt dieser beim Verdunsten blendend weisse, harte, äusserst flüchtige Prismen, welche, von etwas Feuchtigkeit durch Absaugen befreit, das Produkt der Reaction im chemisch reinen Zustande darstellen.

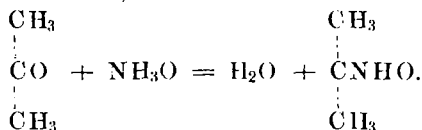
Die einmal destillirte Substanz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für C ₃ H ₇ NO
C	49.39	49.31 pCt.
H	9.95	9.59 »
N	19.19	19.18 »
O	—	21.92 »

Die Dampfdichte wurde im Anilindampf bestimmt:

	Gefunden	Berechnet für C ₃ H ₇ NO
Dampfdichte	2.57	2.53

Die Substanz, welche wir, wegen ihrer nahen Beziehungen zur Acetoximsäure, und da sie keine sauren Eigenschaften besitzt, vorläufig Acetoxim nennen wollen, entsteht also nach der Gleichung:

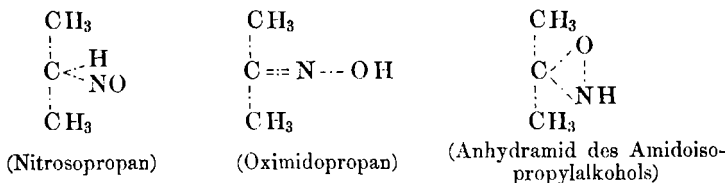


Das Acetoxim bildet farblose, durchscheinende Prismen, ist in Wasser, Alkohol, Aether, Petroleumäther äusserst leicht löslich und hinterbleibt beim raschen Verdunsten des Lösungsmittels in ausge-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1166, 1167.

zeichnet schönen Krystallen. Es schmilzt bei 59—60° C. und destillirt ohne Zersetzung bei 134.8° C. (Thermometer ganz im Dampf, Barometerstand beim Versuche 728 mm). Das Destillat erstarrt beim Abkühlen augenblicklich zur weissen Krystallmasse. Der Körper reagirt neutral. Er wird seiner neutralen wässrigen Lösung durch Aether leicht entzogen, nicht aber, wenn dieselbe mit Kali oder mit Schwefelsäure versetzt ist. Er ist, wie schon erwähnt, äusserst leicht flüchtig, beim Liegen über Schwefelsäure im Uhrglase und ebenso beim Stehen an der Luft verdunstet er rasch, ja selbst mit Aetherdämpfen verflüchtigt es sich nicht unerheblich, so dass beim Arbeiten mit demselben leicht Verluste entstehen. Er besitzt einen schwachen, angenehmen, an Chloral erinnernden Geruch. Wegen der grossen Flüchtigkeit der Substanz gelingen die Elementaranalysen nur bei Anwendung einer sehr langen Schicht von Kupferoxyd und Kupfer, und muss die Verbrennung langsam geleitet werden, da sonst leicht unverbrannte Substanz in die vorgelegten Apparate destillirt.

Für einen Körper von der Formel $(\text{CH}_3)_2 \text{C}(\text{NHO})$ sind 3 Constitutionsformeln möglich, nämlich:



Welche von diesen dem Acetoxim zukommt, werden wir durch ein eingehendes Studium seiner Reactionen zu entscheiden suchen. Ebenso beabsichtigen wir, die Einwirkung des Hydroxylamins auf andere Acetone und auf Aldehyde zu untersuchen und bemerken mit Bezug darauf vorläufig, dass Aldehyd und Chloral leicht auf Hydroxylamin einwirken und gut charakterisirte, stickstoffhaltige Produkte geben.

Bindende Schlüsse bezüglich der Constitution des »Nitrosoacetons« werden sich mit Hilfe der Acetoximbildung erst ziehen lassen, wenn die Constitution des Acetoxims aufgeklärt sein wird. Dennoch können wir, auf Grund der heut mitgetheilten Reaction, schon jetzt zwischen den beiden Formeln ¹⁾ der »Acetoximsäure«:



die Entscheidung zu Gunsten der zweiten treffen. Denn bei der anserordentlichen Leichtigkeit, mit der Hydroxylamin auf den Acetonsauer-

¹⁾ Diese Berichte XV, p. 1166, 1167.

stoff einwirkt, kann nicht angenommen werden, dass es denselben im Bichloraceton und Nitrosoaceton intakt lässt. Da nun ferner durch die Bildung ein und derselben Substanz (Acetoximsäure) bei Einwirkung des Hydroxylamins auf Nitrosoaceton und auf Dichloraceton nachgewiesen ist, dass die stickstoffhaltigen Gruppen der Acetoximsäure mit derjenigen des Nitrosoacetons identisch sind, so reducirt sich die Aufgabe, die Constitution des Nitrosoacetons festzustellen, auf die Ermittlung der chemischen Natur des Acetoxims; je nachdem in diesem die Gruppe $\text{CH}(\text{NO})$, $\text{C} \equiv \text{N} \cdots \text{OH}$ oder $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$ angenommen wird, muss auch das Nitrosoaceton im einen oder anderen Sinne formulirt werden¹⁾.

Zürich, im Mai 1882.

265. M. Ceresole: Ueber Nitrosoaceton und Acetessigsäure.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Hr. S. Wleügel hat gelegentlich seiner Arbeiten über den Nitrosoacetessigester im hiesigen Laboratorium die interessante Beobachtung gemacht, dass das von V. Meyer und J. Züblin auf etwas mühsamem Wege dargestellte Nitrosoaceton in grosser Menge aus Acetessigester durch Einwirkung wässeriger Alkalien und salpetriger Säure erhalten werden kann.

Da diese Bedingungen denen ganz ähnlich sind, unter welchen V. Meyer seiner Zeit den Nitrosoacetessigester erhielt, so war es wünschenswerth den wesentlichen Factor ausfindig zu machen, dessen Mitwirkung die Bildung einerseits des Nitrosoacetons, andererseits des Nitrosoacetessigesters zur Folge hat. Die diesbezüglichen Versuche ergaben, dass ein anscheinend geringfügiger Unterschied in der Art des Arbeitens den Erfolg nach der einen oder nach der anderen Richtung leitet.

Löst man nämlich 4,5 g Acetessigester in einer Auflösung von 2,1 g Kali in 80 ccm Wasser, giebt 2,5 g Natriumnitrit, in 10 ccm Wasser gelöst hinzu, säuert alsdann die Lösung an, macht alkalisch und wieder sauer (stets unter Abkühlung) und schüttelt dann mit Aether aus, so erhält man Nitrosoacetessigester.

¹⁾ Die Frage, ob im Nitrosoaceton die Gruppe $\text{CH}(\text{NO})$ oder eine der beiden Oximidgruppen vorkommt, hoffe ich durch Behandlung von Nitrosoacetonsilber mit Jodmethyl entscheiden zu können. Ist der so entstehende Methyläther vom Nitrosomethylaceton $\text{CH}_3 \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}(\text{NO}) \cdots \text{CH}_3$ verschieden, so ist die Annahme einer NO -Gruppe in den Nitrosoketonen ausgeschlossen.

V. Meyer.