

zur analytischen Bestimmung untauglich und wir haben uns daher vor der Hand auf die Analyse der freien Säure beschränkt:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	46.50	46.39	45.99	46.02 pCt.
H	2.51	2.43	2.10	1.91 »
N	4.28	3.84	—	3.83 »
S	8.6	—	—	8.7 »

Die Bioxynitroanthrachinonsulfosäure ist in Wasser so leicht löslich, dass sie nur durch vollständiges Eindampfen der schön roth gefärbten Lösung in fester Form erhalten werden kann. Sie bildet nach dem Trocknen ein rostrothes Pulver mit grünlichem Metallreflex. Auch in heissem Alkohol ist sie ziemlich löslich und fällt beim Erkalten der concentrirten heissen Lösung als pulveriges Krystallmehl, das in trockenem Zustand ebenfalls grünen Metallschimmer zeigt, aus; in Aether ist sie vollkommen unlöslich und beim Erhitzen auf höhere Temperatur erleidet sie Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen.

Gegen reducirende Mittel verhält sich die Bioxynitroanthrachinonsulfosäure ganz analog, wie es oben für die Nitroanthrachinonsulfosäuren beschrieben wurde. Mit der eingehenderen Untersuchung dieser Reduktionsprodukte sind wir gegenwärtig noch beschäftigt und behalten uns ebenso das weitere Studium der oben beschriebenen Farbstoffe vor, welche zu den, im deutschen Reichspatent No. 6926 (diese Berichte XII, 1736) patentirten, Farbstoffen, die aus Nitroanthrachinon u. s. w. durch Einwirkung von Schwefelsäure dargestellt werden sollen, voraussichtlich in nahem Zusammenhang stehen.

Freiburg i./B., 25. Juni 1882.

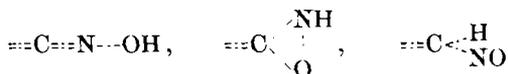
### 305. Victor Meyer und Alois Janny: Ueber eine neue Bildungsweise der $\alpha$ -Nitrosopropionsäure und die Wirkungsweise des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 27. Juni.)

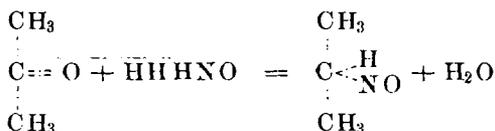
Bei der Fortsetzung unserer Versuche über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Acetone und Aldehyde der Fettreihe hat sich gezeigt, dass allgemein die CO-gruppe dieser Verbindungen in CNHO umgewandelt wird, wenn die verdünnte wässrige Lösung eines Aldehyds oder Ketons mit einer gleichfalls verdünnten Hydroxylaminlösung zusammengegossen wird. Für die Durchführung dieser Umsetzungen ist es wichtig, dass das Hydroxylamin so leicht und bei einem

Verdünnungsgrade reagiert, bei welchem Ammoniak sich gegen Acetone ganz indifferent verhält. Die Anwesenheit des letzteren ist daher unschädlich, und man darf, wenigstens zu den Synthesen der Acetoxime, unbedenklich ein noch mit etwas Salmiak verunreinigtes Hydroxylaminchlorhydrat verwenden, welches — gegenüber dem kostbaren reinen Salze — ein relativ leichter zu beschaffender Körper ist. Bei der Einwirkung des Hydroxylamins auf Aldehyde ist indessen ein salmiakfreies Präparat vorzuziehen.

Ueber die Constitution der entstehenden Verbindungen, in welchen a priori mit gleichem Rechte die Gruppen



angenommen werden können, gedenken wir uns in bestimmter Weise erst auszusprechen, sobald die Versuche über die Reaktionen des Acetoxims,  $(\text{CH}_3)_2\text{:::CNOH}$ , und des entsprechenden, aus Aldehyd erhaltenen »Aldoxims«,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}^1$ ) beendet sein werden. Vorläufig haben wir indessen die für eine endgültige Entscheidung wichtige Vorfrage zu beantworten gesucht, ob das Hydroxylamin, wenn auf CO-Verbindungen wirkend, überhaupt im Stande ist, wahre Nitrosokörper, welche die Gruppe  $\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \vdots \\ \text{NO} \end{array}$  enthalten, zu erzeugen. Von vornherein unmöglich erscheint dies um so weniger, als ja die Constitution des Hydroxylamins selbst nicht bekannt ist, und eine Reaktion nach dem Schema:

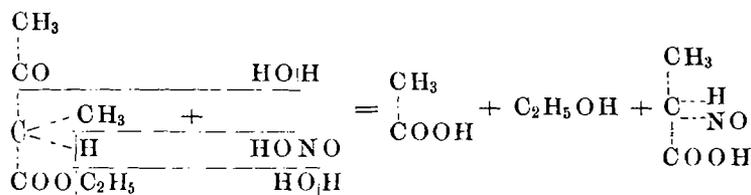


kaum als unwahrscheinlich angesehen werden kann.

Wir haben uns daher die Frage vorgelegt, ob es möglich sei, eine Substanz, die unbestritten als eine wahre Nitrosoverbindung gilt, durch die Hydroxylaminreaktion zu erhalten. Eine solche ist die von J. Züblin und dem Einen von uns aufgefundene, von H. Gutknecht im hiesigen Laboratorium eingehender studirte  $\alpha$ -Nitrosopropionsäure,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{---CH}(\text{NO})\text{---COOH}$ .

<sup>1)</sup> Die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$  (Oximido- oder Nitrosoäthan), deren näheres Stadium Hr. Petraczek übernommen hat, erhielt ich als eine farblose, bei 114—115° siedende Flüssigkeit aus Aldehyd und Hydroxylamin nach der Gleichung:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{NH}_2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ .

Dieselbe entsteht bekanntlich aus Methylacetessigäther und salpitriger Säure in alkoholisch-kalischer Lösung, nach dem Schema:



und muss wohl, da sie, abweichend vom Verhalten der Nitrosoketone, die Ketonbildung nicht zeigt, sondern vielmehr, analog dem Verhalten der sonst bekannten Nitrosoverbindungen, durch nascirenden Wasserstoff glatt in  $\alpha$ -Amidopropionsäure (Alanin) verwandelt wird, als ein normaler Nitrosokörper angesehen werden.

Diese Säure haben wir nun in der That in glatter Weise durch die Hydroxylaminreaktion erhalten, indem wir die Brenztraubensäure mit der Base behandelten.

#### Einwirkung von Hydroxylamin auf Brenztraubensäure.

Brenztraubensäure wurde in Wasser gelöst, mit überschüssiger Sodalösung vermischt und die Flüssigkeit unter Kühlung mit Hydroxylaminlösung versetzt. Letztere bereiteten wir, wie stets, durch Lösen einer gewogenen Menge salzsauren Hydroxylamins in Wasser und Zufügen der äquivalenten Mengen 10procentiger Sodalösung. Das Hydroxylamin — durch die in der Kälte eintretende Reduktion der Fehling'schen Lösung so leicht erkennbar — verschwindet rasch, zum Ueberflusse liessen wir indessen das Gemisch über Nacht stehen; dann extrahirten wir, zur Entfernung eines in Spuren auftretenden indifferenten Nebenproduktes, die nicht sauer gemachte Flüssigkeit mit Aether, säuerten dann an und zogen abermals mit viel Aether aus, welcher nun reichliche Mengen von Nitrosopropionsäure hinterliess. Dieselbe, direkt fast völlig rein, ward durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Aether im chemisch reinen Zustande erhalten und zeigte nun alle Eigenschaften der so leicht erkennbaren  $\alpha$ -Nitrosopropionsäure. Die höchst charakteristische Art, aus kochendem Aether, in dem sie nicht allzu löslich ist, beim Eindampfen im Becherglas ganz plötzlich als schweres, weisses Krystallmehl auszufallen, ferner die Art des Krystallisirens aus Wasser, das Verhalten gegen Silbernitrat u. s. w. stimmten genau mit dem bei der Nitrosopropionsäure Gefundenen überein. Für diese ist ferner charakteristisch, dass sie keinen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt, sondern bei ca. 177° unter stürmischer Gasentwicklung total zersetzt wird und dabei fast

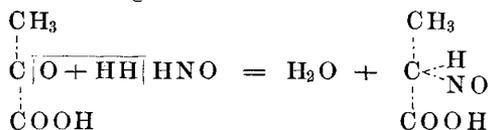
rückstandslos verschwindet. Genau dies Verhalten zeigte auch die aus Brenztraubensäure erhaltene Säure; als wir eine Probe derselben im Schmelzpunktsröhrchen mit einer Probe reiner  $\alpha$ -Nitrosopropionsäure aus der hiesigen Sammlung gleichzeitig an demselben Thermometer im Schwefelsäurebade erhitzen, trat bei beiden das Zersetzungsphänomen in gleicher Art und zwar fast genau im selben Momente ein.

Um die Säure weiter mit der  $\alpha$ -Nitrosopropionsäure zu identificiren, führten wir sie in den so charakteristischen Aethylester über. Das Silbersalz, mit Jodäthyl einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, lieferte denselben in den uns wohl bekannten, langen, atlasglänzenden Nadeln, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt von  $95^{\circ}$  C. zeigten. — Zur Analyse führten wir die Säure in das Silbersalz über, welches ebenfalls dem von J. Züblin und dem Einen von uns beschriebenen Salze ganz glich und den berechneten Silbergehalt besass:

	Gefunden	Berechnet für nitrosopropionsaures Silber
Ag	51.44	51.43 pCt.

Die Umsetzung erfolgt, wie soeben erwähnt, glatt und lässt sich mit sehr kleinen Mengen durchführen, so dass wir glauben, das Hydroxylamin als ein brauchbares Reagens empfehlen zu können, wenn es sich um Nachweisung geringer Mengen von Brenztraubensäure handelt.

Die Säure entsteht gemäss dem Schema:

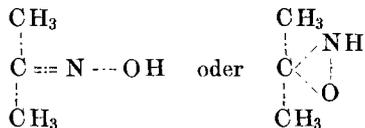


und wir glauben, dass durch diese Bildungsweise die Ansicht, dass die Hydroxylaminreaktion zu wahren Nitrosokörpern führen kann, zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht wird.

Darf man aber nun weiter den Schluss ziehen, dass auch die übrigen, durch die Hydroxylaminreaktion entstehenden Körper, die Nitrosoacetone<sup>1)</sup>, die Acetoxime u. s. w. wahre Nitrosoverbindungen seien, dass also das Acetoxim,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , Nitrosopropan, das Aldoxim,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ , Nitrosoäthan sei? Diese Verallgemeinerung liegt allerdings nahe, denn da Brenztraubensäure mit Hydroxylamin Nitrosopropionsäure liefert, so ist es gewiss schwer, sich vorzustellen, dass Aceton mit Hydroxylamin etwas anderes als Nitrosopropan liefere. Trotzdem möchten wir jene Schlussfolgerung zur Zeit wenigstens als verfrüht ansehen; denn gewisse Thatsachen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1166.

scheinen fast darauf hinzudeuten, dass das Hydroxylamin auf Ketone in verschiedener Art reagiren und Körper von abweichender Constitution zu bilden vermöge. So wollen wir erwähnen, dass das Acetoxim von Chloracetyl und Essigsäureanhydrid mit Heftigkeit angegriffen wird, was nicht gerade zu Gunsten der Formel:  $\text{CH}_3\text{---CH}(\text{NO})\text{---CH}_3$ , sondern viel eher für eine der beiden möglichen Oximidformeln



spricht, während die Nitrosopropionsäure, die doch in ganz analoger Weise aus Brenztraubensäure entsteht, wie Acetoxim aus Aceton, sich anders verhält: ihr Aethyläther, der Einwirkung von Chloracetyl ausgesetzt, bleibt völlig unverändert, wie dies nach der Formel  $\text{CH}_3\text{---CH}(\text{NO})\text{---COOC}_2\text{H}_5$  nicht anders zu erwarten war. —

Eine Entscheidung der Frage, ob die Acetoxime und Aldoxime die Nitrosogruppe enthalten oder nicht, wird sich vielleicht durch ein vergleichendes Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyd und auf Aethylenoxyd herbeiführen lassen. Wäre das Aldoxim,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ , Nitrosoäthan, so müsste in beiden Fällen die gleiche Verbindung entstehen. Derartige Versuche sind in Angriff genommen.

Bei diesem Anlass sei noch bemerkt, dass die Liebermann'sche Reaktion auf Nitrosoverbindungen, welche zur Charakterisirung der Nitrosamine und der aromatischen Nitrosokörper so werthvolle Dienste leistet, bei den hier vorliegenden Körpern nicht verwerthet werden kann, weil Nitrosokörper sich gegen Phenol und Schwefelsäure sehr verschieden verhalten. Betrachtet man bei der Liebermann'schen Reaktion als charakteristisch die prächtige Blaufärbung, welche bei Behandlung der zu untersuchenden Substanz mit Phenol und Schwefelsäure, Eingiessen in Wasser und Uebersättigen mit Alkali eintritt, so zeigen unter den von uns geprüften stickstoffhaltigen Fettkörpern nur die Nitrosamine die Reaktion in ausgezeichneter Weise. Nitrosomalonsäureäther giebt dagegen eine rothe, nach ganz kurzer Zeit ausbleibende Alkalilösung, Acetoxim, Nitrosopropionsäure und ihr Aether geben farblose, Nitroäthan, Nitrosoacetessigäther und die Nitrosoacetone gelbe Lösungen.

Es soll demnächst versucht werden, die Mesoxalsäure durch Hydroxylamin in Nitrosomalonsäure überzuführen.

Zürich, im Juni 1882.