

Die Substanz löst sich in Alkohol mit braunrother Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber. Sie beginnt über 200° zu sublimiren und verflüchtigt sich vollständig, ohne vorher zu schmelzen.

Die Constitution der Verbindung möchte ich durch folgende Formel ausdrücken:



Ich habe mich bis jetzt vergeblich bemüht, noch eine zweite Oximidogruppe in's Anthrachinon einzuführen.

Versuche mit andern Diketonen und Chinonen sind im Gange. Mit Benzolchinon sind bereits unerwartete Resultate erhalten worden, über die bald berichtet werden soll.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

406. Alfred Fürth: Ueber Isonitrososäuren.

(Eingegangen am 14. August.)

I. α -Isonitrosovaleriansäure.

Von den Isonitrosoverbindungen der Fettsäuren, Körpern von der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{NOH})\text{COOH}$ sind bis jetzt drei bekannt. Es sind dies die Isonitrosopropionsäure von V. Meyer und Gutknecht, die Isonitrosobuttersäure von S. Wleügel¹⁾ und die kürzlich entdeckte γ -Isonitrosovaleriansäure von A. Müller.²⁾ Ich habe nun auch das Isomere der letztgenannten Verbindung, die α -Isonitrosovaleriansäure $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C}(\text{NOH})\text{---COOH}$ dargestellt und zwar nach einer Methode, welche derjenigen zur Darstellung der Isonitrosopropionsäure und der Isonitrosobuttersäure analog war. Als Ausgangsmaterial diente Propylacetessigäther, derselbe wurde mit alkoholischer Natronlösung und Natriumnitrit versetzt, genau nach den Verhältnissen, welche Wleügel für die Gewinnung der Isonitrosobuttersäure vorschreibt. Die Mischung wurde 5—7 Tage sich selbst überlassen. Zur Wiedergewinnung des nicht verseiften Propylacetessigäthers wurde sodann mit Aether extrahirt. Nach der Extraktion wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich eine braune ölige Schicht abschied; diese wurde von der darunter befindlichen Flüssigkeit abgehoben, und letztere mehrmals mit Aether ausgeschüttelt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1057.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1617.

Der Rückstand nach dem Verjagen des Aethers wurde mit dem Oel vereinigt und auf flache Schaaln gebracht. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen hatten sich feine büschelförmig angeordnete Nadeln ausgeschieden, die nach dem Absaugen der Mutterlauge und Umkrystallisiren aus Ligroin von rein weisser Farbe erhalten wurden. Die Analyse ergab, dass hier eine Nitrosovaleriansäure $C_5H_9NO_3$ vorlag.

	Gefunden	Berechnet
C	45.21	45.80 pCt.
H	6.93	6.87 »
N	11.01	10.69 »

Die Säure schmilzt bei $143 - 144.5^{\circ}C.$ unter totaler Zersetzung. Sie ist in Alkohol und Benzol leicht löslich, schwieriger in Ligroin und in Wasser. Dass die Säure als Isonitrosoverbindung aufzufassen ist, geht daraus hervor, dass sie analog der Isonitrosopropionsäure erhalten wurde, welche letztere durch die Synthese aus Brenztraubensäure und Hydroxylamin als eine solche erkannt ist. Die α -Stellung geht aus der Bereitung aus Propylacetessigäther hervor.

Ich habe von meiner Säure das Silbersalz und das Baryumsalz dargestellt. Ersteres wird erhalten indem eine ammoniakalische Lösung der Säure mit einer Lösung von Silbernitrat versetzt wird. Es fällt ein weisser Niederschlag, der durch eine Silberbestimmung als nach der Formel $C_5H_8AgNO_3$ zusammengesetzt befunden wurde.

	Gefunden	Berechnet
Ag	45.23	45.37 pCt.

Das Baryumsalz wurde aus der Säure mittelst Baryumcarbonat erhalten. Die Analyse des scharf getrockneten Salzes stimmte auf die Formel $Ba(C_5H_8NO_3)_2$.

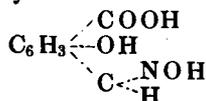
	Gefunden	Berechnet
Ba	34.46	34.51 pCt.

Ich habe auch versucht die Isonitrosovaleriansäure zum entsprechenden Alanin zu reduciren und sie zu diesem Zwecke mit Zinn und Salzsäure behandelt; hierbei erhielt ich einen salzsäurehaltigen Körper vom Schmp. $220 - 224^{\circ}C.$, der beim Behandeln mit Silberoxyd entchlort wurde und in eine Verbindung überging, die feine Schüppchen vom Schmp. $237 - 240^{\circ}C.$ darstellte, offenbar α -Amidovaleriansäure. Die Untersuchung dieser Säure, sowie der Isonitrosovaleriansäure selbst habe ich nicht weiter geführt. Noch bemerke ich, dass neben letzterer Säure auch das Nitrosopropylaceton von Treadwell entsteht, dass letzteres zuweilen sogar überwiegt.

II. Aromatische Isonitrososäuren.

Es war vorauszusehen, dass durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf aromatische Aldehydsäuren die entsprechenden Isonitrososäuren (Aldoximsäuren) zu erhalten wären. Ich habe in der That aus den Aldehydosalicylsäuren von Tiemann und Reimer die entsprechenden Aldoximsäuren dargestellt. Die Aldehydsäuren wurden genau nach den Vorschriften, welche ihre Entdecker angeben,¹⁾ bereitet. Sowohl die Ortho- als auch die Parasäure wurde mit dem entsprechenden Quantum Sodalösung und salzsaurem Hydroxylamin versetzt und die Lösungen durch 24 Stunden an einem mässig warmen Orte stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei ein voluminöser, gelblicher Niederschlag herausfiel, welcher nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser die reine Ortho- resp. Paraaldoximsalicylsäure vorstellte.

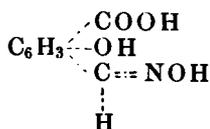
Die Orthoaldoximsalicylsäure



bildet im reinen Zustande schwach gelblich gefärbte Nadelchen und ist in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 193° C. Die vollständige Analyse bewies die empirische Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$:

	Gefunden	Berechnet
C	53.08	53.09 pCt.
H	3.96	3.86 »
N	7.98	7.77 »

Die Paraaldoximsalicylsäure, der im wasserfreien Zustand die Formel



zukommt, krystallisirt mit einem Molekül Wasser. Sie sieht der Orthosäure sehr ähnlich, schmilzt bei 179° C. und ist in kochendem Wasser bedeutend schwieriger löslich, als ihr Isomeres. Ihre Zusammensetzung wurde durch eine Wasserbestimmung, durch Stickstoffbestimmungen der wasserhaltigen und durch eine Verbrennung der wasserfreien Substanz constatirt.

	Gefunden		Berechnet
			für $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
H_2O	8.37	—	9.04 »
N	7.15	6.80	7.03 pCt.

¹⁾ Diese Berichte X, 1563.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7NO_4$
C	52.75	53.09 pCt.
H	3.96	3.86 »

Genöthigt, meine Arbeit für einige Monate zu unterbrechen, theile ich diese aphoristischen Notizen mit, welche immerhin genügen, um zu beweisen, dass einerseits die Methode der Darstellung von Isonitrososäuren aus Acetessigestern mit salpetriger Säure eine allgemeine ist, andererseits dass Hydroxylamin auf die Aldehydsäuren in derselben Weise, wie auf Aldehyde im Allgemeinen reagirt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

407. C. Schramm: Ueber organische Hydroxylaminderivate.

(Eingegangen am 14. August.)

Nachdem die Einwirkung von Hydroxylamin sowohl auf Acetone wie auf Dichloraceton untersucht worden war, schien es von Interesse, seine Einwirkung auf ein monohalogensubstituirtes Keton zu prüfen. Auf Veranlassung von Herrn Professor V. Meyer habe ich zu diesem Zwecke Monobromacetophenon gewählt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Monobromacetophenon.

Monobromacetophenon wurde in wässrigem Alkohol gelöst, mit mehr als zwei Molekülen salzsaurem Hydroxylamins versetzt und 12 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflussekühler erhitzt. Dann wurde der Alkohol verdampft und mit Aether extrahirt. Dieser hinterliess beim Verdunsten ein gelbliches Oel, welches nach kurzer Zeit erstarrte. Das so erhaltene Produkt enthielt Brom und Stickstoff, der Schmelzpunkt verschiedener Proben schwankte zwischen 70° und 150° , es schien demnach sehr unrein. Seine Krystallisationsfähigkeit ist sehr gering, es liess sich dadurch nicht reinigen, bei Destillationsversuchen zersetzt es sich. Durch wiederholtes Waschen mit Benzol erhielt ich es fast rein weiss vom Schmelzpunkt 161° bis 163° . Ganz rein erhält man es, wenn man es in wenig verdünnter Natronlauge löst, mit verdünnter Schwefelsäure unter Abkühlung ansäuert und wieder mit Aether extrahirt. So gereinigt, schmilzt es bei 162 — 163° und ist ganz bromfrei. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_8H_{10}N_2O_2$.