

Ich möchte noch kurz bemerken, dass das Furfuraldoxim mit Paratoluidin, Toluidin, Anilin etc. bei Gegenwart einer Säure eine intensiv rothe Lösung von bläulichem Schimmer bildet, die mit Aether ausgezogen den Farbstoff als grünlich schimmernde Masse hinterlässt.

Schliesslich wurde noch Brenzschleimsäure und Furfuralkohol mit Hydroxylamin behandelt, jedoch wie nach dem Vorhergehenden zu erwarten war, ohne dass Einwirkung stattfand.

Ebenso ergaben Phtalanil und Phtalimid, weder mit freiem noch mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt, stickstoffhaltige Einwirkungsprodukte, welches eine weitere Bestätigung für die bisherigen Annahmen über den Verlauf der Hydroxylaminreaktion ist.

Zürich, Laboratorium von Prof. V. Meyer.

522. Bernhard Westenberger: Zur Kenntniss der Isonitrosokörper.

(Eingegangen am 21. December.)

I. Ueber Isonitrosoisopropylketon.

V. Meyer und Züblin¹⁾ stellten im Jahre 1878 durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester das niedrigste Glied der Reihe der Isonitrosoketone, das sogenannte Nitrosoaceton, dar. Von denselben wurden ferner die homologen Methyl- und Aethylverbindungen erhalten. Treadwell²⁾ beschrieb das Mononitrosopropylketon und in Gemeinschaft mit mir das Isonitrosoisobutylketon.³⁾

Die Isopropylverbindung darzustellen war bis jetzt, trotz wiederholter Versuche, noch nicht gelungen. Ich habe mich mit der Darstellung derselben beschäftigt, da es wichtig schien, zu prüfen, ob die Bereitung überhaupt unmöglich, oder nur schwieriger sei, als bei den anderen Gliedern. Ich erlaube mir kurz hierüber Mittheilung zu machen.

Zur Darstellung von Isonitrosoisopropylketon löste ich Isopropylacetessigester in verdünnter Kalilauge. Nur durch lang anhaltendes, heftiges Schütteln erreicht man vollständige Auflösung. Nachdem dieselbe erfolgt, wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, stark angesäuert und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein braunes Oel, das über Schwefelsäure im

¹⁾ Diese Berichte XI, 324.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1468.

³⁾ Diese Berichte XV, 2786.

Vacuum nach einigen Tagen erstarrte. Durch Abpressen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 75° C.

Der Körper löst sich leicht in Alkalien sowie Alkohol und Aether, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser. Nur bei sehr vorsichtigem Arbeiten erhält man ihn in einiger Menge.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$$\text{CH}_3\text{---CO---C(NO H)\text{---}CH\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}.$$

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$	Gefunden
Kohlenstoff	55.81	55.67 pCt.
Wasserstoff	8.52	8.29 »
Stickstoff	10.85	10.86 »

II. Ueber einige Aldoxime.

V. Meyer und J. Petraczek¹⁾ beschrieben eine neue Klasse von Körpern, die durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde erhalten und Aldoxime genannt wurden. Ich erlaube mir über einige Repräsentanten dieser Körperklasse Mittheilung zu machen.

Oenanthaldoxim.

Eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin wurde mit einer überschüssigen Menge Soda versetzt und der Flüssigkeit die berechnete Menge Oenanthol in alkoholischer Lösung zugefügt. Die Reaktion trat sofort ein. Es schieden sich weisse Krystallblättchen aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in hübsche, grosse Tafeln verwandelt wurden.

Die Resultate der Analyse entsprachen der Formel $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$.

	Berechnet für Oenanthaldoxim, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$	Gefunden
Kohlenstoff	65.11	64.99 pCt.
Wasserstoff	11.62	12.00 »
Stickstoff	10.85	11.30 »

Das Oenanthaldoxim ist leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. Mit Salzsäure gekocht spaltet es sich in Hydroxylamin und Oenanthol. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine Rosafärbung, die noch in starker Verdünnung hervortritt. Es schmilzt bei 50° C. und siedet bei 195° C. (corrigirt).

Die von Petraczek beschriebenen Aldoxime zeigen die Fähigkeit sich mit Natrium sowohl, als auch mit Salzsäure zu salzartigen Ver-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2783 und XVI, 823.

bindungen zu vereinigen. Oenanthaldoxim in wasserfreiem Aether gelöst und mit gasförmiger Salzsäure behandelt ergab keine Salzsäureverbindung; ebenso erhielt ich durch Zusammenbringen der ätherischen Lösung mit Natriumalkoholat kein Natriumsalz. Dagegen wird die weingeistige Lösung des Oenanthaldoxims durch Silbernitrat gefällt; die Analyse des, dem Chlorsilber ähnlichen, aber in heissem Wasser leicht löslichen Niederschlags entspricht der Formel $(C_7H_{15}NO)_2 \cdot AgNO_3$.

	Berechnet	Gefunden
Silber	25.21	24.91 pCt.

Als Nitrat wurde das Salz durch die Diphenylaminreaktion charakterisirt.

Es ist zu bemerken, dass für die Darstellung des Oenanthaldoxims keineswegs nothwendig ist, dass man eine reine Hydroxylaminlösung anwendet. Man kann einfach in der Weise verfahren, dass man Salpetersäure nach den Angaben von Lassen mit Zinn und Salzsäure reducirt, die salzsaure Lösung mit Soda übersättigt, abfiltrirt, zum Filtrat Oenanthol setzt und umschüttelt. 112 g Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.4) auf diese Weise behandelt, lieferten genug Hydroxylamin, um 8–9 g Oenanthol in Oenanthaldoxim überzuführen.

Aethyläther des Oenanthaldoxims.

4 g Oenanthaldoxim wurden mit einer Lösung von 0.7 g Natrium in Alkohol und 4.7 g Jodäthyl auf dem Wasserbad zwei Stunden lang am aufsteigenden Kühler erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt, Wasser zugesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Lauge gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein Oel zurück, aus welchem nach mehrmaligem Fraktioniren eine Flüssigkeit von dem constanten Siedepunkte 185–187° C. erhalten wurde.

Eine Stickstoffbestimmung entsprach der Formel des erwarteten Aethyläthers.

	Ber. für $C_9H_{19}NO$	Gefunden
Stickstoff	8.91	9.28 pCt.

Anisaldoxim.

Anisaldehyd wurde in analoger Weise mit Hydroxylaminlösung behandelt. Es schied sich ein gelbes Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Verjagen des Aethers trat beim Stehen über Schwefelsäure langsam Krystallisation ein. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Ligroin erhielt ich glänzend weisse Blättchen.

Die Analyse derselben bestätigte die Formel $C_8H_9O_2N$.

	Ber. für C ₈ H ₉ O ₂ N	Gefunden
Kohlenstoff	63.57	63.34 pCt.
Wasserstoff	5.96	6.43 »
Stickstoff	9.27	9.43 »

Das Anisaldoxim schmilzt bei 45° C.; es ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Beim Kochen mit Salzsäure wird es in Anisaldehyd und Hydroxylamin zerlegt.

Cuminaldoxim.

Cuminol mit Hydroxylaminlösung in analoger Weise behandelt, liefert ebenfalls ein festes Aldoxim. Man erhält es durch UmkrySTALLISIREN aus Alkohol leicht rein.

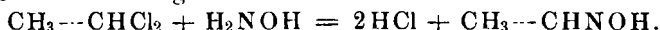
Die Analyse ergab:

	Ber. für C ₁₀ H ₁₃ NO	Gefunden
Kohlenstoff	73.62	73.32 pCt.
Wasserstoff	7.97	8.15 »
Stickstoff	8.65	8.51 »

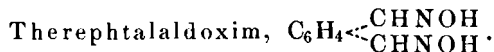
Der Schmelzpunkt des Cuminaldoxims liegt bei 52° C.; es siedet nur unter partieller Zersetzung. In kaltem und heissem Wasser ist es schwer löslich.

Aethylidenchlorid und Hydroxylamin.

Lässt man auf Aethylidenchlorid Hydroxylamin einwirken, so war die Entstehung von V. Meyer's Aethylaldoxim zu erwarten, gemäss der Gleichung:



Ich stellte in dieser Erwartung einen Versuch an, indem ich auf in Alkohol gelöstes Aethylidenchlorid freies Hydroxylamin im Wasserbade einwirken liess. Nach 12stündigem Stehen wurde mit Aether ausgezogen und der Aether vorsichtig verdampft. Unerwarteter Weise hinterblieb keine Spur von Aethylaldoxim oder irgend eines weniger flüchtigen Rückstandes, und es folgt, dass das Aethylidenchlorid von Hydroxylamin nicht angegriffen wird.



Therephthalaldehyd mit Hydroxylamin zu behandeln erschien insofern von Interesse, als es sich um das Verhalten eines zweiwerthigen Aldehydes handelt und nach dem im hiesigen Laboratorium vorgenommenen Versuche keineswegs alle Doppelketone im Stande sind, 2 Isonitrosogruppen aufzunehmen. Es war die Frage, ob der Therephthalaldehyd wie das Glyoxal und Benzil mit 2, oder wie das Antrachinon nur mit 1 Molekül Hydroxylamin reagiren werde.

Zur Darstellung des Terephtalaldehydes verwandte ich das Paratolylenbromid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{---} \text{CH}_2 \text{Br} \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{Br} \end{smallmatrix}$, welches nach Grimaux mit Wasser und Bleinitrat mehrere Tage gekocht wurde. Der Aldehyd wurde dann durch Ausziehen mit Aether erhalten und zeigte den richtigen Schmelzpunkt 114^0 C.

Die Einwirkung auf Hydroxylamin geschah in gewöhnlicher Weise. Der Aldehyd wurde in wenig Alkohol gelöst, mit einer alkalischen Hydroxylaminlösung versetzt und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Ausziehen mit Aether und Verdunsten derselben ergab einen weissen Körper, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 200^0 lag.

Die Analyse ergab, dass die Reaction zu dem Körper $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{---} \text{CHNOH} \\ \text{---} \text{CHNOH} \end{smallmatrix}$ geführt hatte.

	Ber. für $C_6H_8O_2N_2$	Gefunden
C	58.53	58.29 pCt.
H	4.87	4.79 »
N	17.08	17.18 »

Das Terephtalaldoxim ist leicht in Alkohol und Aether löslich, schwer in Wasser.

Der Aethyläther des Terephtalaldoxims

wurde mittelst Jodäthyl und Natriumäthylat erhalten, und bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 55^0 C. Im unreinen Zustande bleibt der Körper ganz ölig.

Die Analyse ergab die Formel: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{---} \text{CH}::\text{N}::\text{---} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{---} \text{CH}::\text{N}::\text{---} \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.

	Berechnet	Gefunden
N	12.72	12.39 pCt.

Der Acetyläther, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{---} \text{CH}::\text{N}::\text{---} \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{---} \text{CH}::\text{N}::\text{---} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{smallmatrix}$,

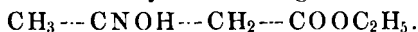
mittelst Chloracetyl bereitet, stellt weisse, bei 155^0 schmelzende Krystalle dar.

	Berechnet	Gefunden
N	11.29	11.47 pCt.

Seine Entstehung und Existenzfähigkeit ist sehr auffallend; ich hatte, gemäss den Erfahrungen von Gabriel und Nägeli, statt seiner Terephtalnitril zu erhalten erwartet.

III. Einwirkung von Hydroxylamin auf die Acetessigäther.

Behandelt man Acetessigäther mit Hydroxylamin, und zwar in der gewöhnlichen Weise, dass man salzsaures Hydroxylamin mit der berechneten Menge Soda zersetzt, die Lösung auf den in etwas Alkohol gelösten Acetessigäther einwirken und die Flüssigkeit längere Zeit stehen lässt, so nimmt sie mehr und mehr eine braune Färbung an, reagirt stark sauer und beim Ausziehen mit Aether erhält man ein braunschwarzes, stark riechendes Oel, das beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zähflüssig wird. Lässt man dagegen nur kürzere Zeit stehen und zieht mit Aether aus, so erhält man ein nur schwach gelbgefärbtes Oel. Die Analyse desselben erweist, dass ein β -Isonitrosobuttersäureäthyläther vorliegt:



	Gefunden	Berechnet
C	50.1	49.7 pCt.
H	7.6	7.6 »
N	10.4	9.7 »

Der β -Isonitrosobuttersäureäthyläther ist ein Oel, das weder krystallisirt noch unzersetzt destillirt und daher nicht gereinigt werden konnte, so dass die nur annähernde Uebereinstimmung der Analyse mit der Theorie nicht überraschen kann. Er spaltet, wie dies von ihm als Isonitrosokörper zu erwarten ist, beim Kochen mit Salzsäure Hydroxylamin ab.



Durch Verseifen des Einwirkungsproduktes von Hydroxylamin auf Acetessigester, des Isonitrosobuttersäureäthylesters, erhielt ich die β -Isonitrosobuttersäure. Die Verseifung geschah mit wässrigem Alkali in der Kälte. Nach mehrtägigem Stehen wurde angesäuert, worauf sich die Säure sehr langsam (nach Tagen) in Krystallen ausschied. Dieselben wurden durch Auswaschen mit Wasser und kaltem Alkohol und nachheriges Abpressen rein erhalten. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 140°.

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$	Gefunden
Stickstoff 11.96	12.25 pCt.

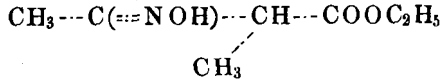
Die β -Isonitrosobuttersäure ist schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether und bildet harte, stäbchenförmige Krystalle.

Das Silbersalz derselben wurde durch Fällung aus Ammoniaklösung erhalten. Es ist rein weiss und ziemlich lichtbeständig.

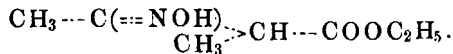
Silberbestimmung:

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{N. Ag}$	Gefunden
48.21	48.53 pCt.

Isonitrosomethyläthyllessigsäureäthyläther,

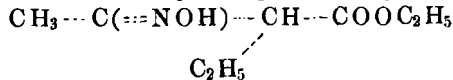


Aus Methylacetessigäther erhält man durch Einwirkung von Hydroxylamin bei gelindem Erwärmen und einiger Einwirkungsdauer beim Ausziehen mit Aether ein gelbgefärbtes, eigenthümlich riechendes Oel. Ich liess es längere Zeit über Schwefelsäure im Vacuum stehen, um etwas beigemengten unangegriffenen Methylacetessigäther zu entfernen. Die Analyse bestätigt die Formel:

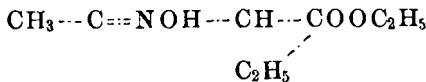


	Gefunden	Berechnet
C	53.33	52.83 pCt.
H	8.34	8.18 »
N	8.51	8.80 »

Isonitrosodiäthyllessigsäureäthyläther,

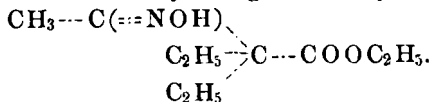


Aethylacetessigäther in analoger Weise mit Hydroxylamin behandelt, liefert ebenfalls ein leicht gefärbtes, unangenehm riechendes Oel. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel:



	Gefunden	Berechnet
N	.7.9	8.1 pCt.

Isonitrosotriäthyllessigsäureäthyläther,



Dieser Körper wurde durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Diäthylacetessigäther erhalten und stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit dar.

	Gefunden	Berechnet
N	7.5	7.0 pCt.

Wie man sieht verläuft die Reaction des Hydroxylamins auf die Acetessigester völlig normal, und giebt Gelegenheit zur Darstellung

einer grossen Anzahl nitrosirter homologer Buttersäuren, die leicht zu erhalten sind, und deren Untersuchung nach manchen Richtungen Interesse bietet. Leider erlaubt meine Zeit im Augenblicke nicht, dieselben näher zu studiren.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

523. Victor Meyer: Vorlesungs- und Laboratoriums-Notizen.

(Eingegangen am 21. December.)

I.

Vor einiger Zeit war ich in der Lage, bei einer abendlichen Demonstration, die ausserhalb des Laboratoriums in einem ziemlich entfernt gelegenen Local stattfand, die Versuche über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorknallgas auszuführen. Die für diesen besondern Zweck benutzte Anordnung, welche auf möglichste Einfachheit und Verzicht auf das Sonnenlicht abzielen musste, hat sich als so bequem erwiesen, dass ich dieselbe seither neben den bekannten Methoden auch in der Vorlesung gebrauche. Dieselbe sei hier kurz beschrieben:

Von vier starkwandigen Glascylindern, die 25 cm hoch sind und eine lichte Weite von 35 mm haben, wird der eine violett, der zweite gelb gefärbt, während die zwei übrigen ungefärbt bleiben. Die Färbung geschieht äusserlich, durch Bestreichen mit einer Mischung von Schellackfirniss und Anilinfarbstoff. (Noch bequemer wäre wohl die Verwendung von Cylindern aus farbigem Glas, deren Beschaffung leicht sein dürfte.) Die Cylinder werden über einer, mit Chlor gesättigten concentrirten Kochsalzlösung zur Hälfte mit Chlorgas gefüllt. Dies kann unmittelbar — oder auch einige Stunden vor dem Versuch geschehen.

Will man zum Experimente schreiten, so führt man mittelst eines Kipp'schen Apparates Wasserstoffgas bis zur gänzlichen Füllung in je einen der Cylinder, stellt ihn dann aufrecht hin und verschliesst ihn durch einen lose aufgelegten Pappdeckel. Bringt man nun den, für den Versuch bestimmten Cylinder neben einen Bunsen'schen Brenner, in dessen Flamme man aus einem Metallöffel eine grössere Menge Magnesiumpulver schüttet, so explodirt die Mischung im weissen und ebenso die im violetten Cylinder mit gewaltigem Knall und Emporschleudern des Pappdeckels; der Inhalt des gelben Cylinders bleibt indes unverändert, während er sich natürlich ebenfalls leicht zur Explosion bringen lässt, wenn man den Pappdeckel entfernt und einen brennenden Spahn einführt. Es versteht sich, dass, während ein Cylinder der Belichtung ausgesetzt wird, die andern entfernt bleiben.