

Die hier beobachteten Regelmässigkeiten sind vielleicht einer Verallgemeinerung fähig sowohl für Salze der nach dem periodischen System homologen anorganischen Elemente als auch für homologe inactive organische Verbindungen. Ferner ist vielleicht zu erwarten, dass auch die Veränderung des Drehungsvermögens durch Lösungsmittel allein sich in irgend einer Weise abhängig von dem Moleculargewicht und der chemischen Natur der Lösungsmittel zeigen wird.

#### 594. Roland Scholl: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosoketone.

(Eingegangen am 6. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Isonitrosoketone lassen sich bekanntlich durch Einwirkung von freiem oder salzsaurem Hydroxylamin mit Leichtigkeit in die entsprechenden Glyoxime verwandeln. Wie ich gelegentlich meiner im letzten Hefte dieser Berichte erschienenen Arbeit »Ueber die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Glyoxime« gefunden habe, ist indess bei der Darstellung monoalkylierter Glyoxime aus Isonitrosoketonen mit endständiger Oximidogruppe die Anwendung salzsauren Hydroxylamins zu vermeiden, wenn nicht die Ausbeuten durch einen theilweise anderen, auf die freiwerdende Salzsäure zurückzuführenden, Reactionsverlauf bedeutend vermindert werden sollen. Im letzteren Falle werden nämlich, wie am Isonitrosoacetone  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$  und am Isonitrosoacetophenone  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$  nachgewiesen werden soll, neben den zu erwartenden Glyoximen höhermoleculare, stickstoffärmere Substanzen erhalten, deren Constitution noch nicht aufgeklärt werden konnte.

#### Isonitrosoacetone und salzsaures Hydroxylamin.

Werden siedende concentrirte wässrige Lösungen von Isonitrosoacetone und salzsaurem Hydroxylamin zusammengebracht, so bleibt die Flüssigkeit durch die freiwerdende Reactionswärme noch einige Zeit in kräftigem Sieden, scheidet indess beim Erkalten und längeren Stehen kein Methylglyoxim aus. Erst beim Neutralisiren der stark sauren Lösung mit Natronlauge fällt in reichlicher Menge ein gelbliches Pulver, welches filtrirt und getrocknet bei seiner Schwerlöslichkeit in Aether von etwas beigemengtem Methylglyoxim durch Auswaschen mit Aether leicht getrennt werden kann. Auch dem Filtrat wird durch Aether noch eine ziemliche Menge Methylglyoxim

entzogen. Aus 32 g rohem öligem Isonitrosoaceton entstehen circa 8 g Methylglyoxim und circa 18 g des neuen Körpers, welchen man auch neben Methylglyoxim in etwa gleicher Menge wie dieses erhält, wenn concentrirte Lösungen von Isonitrosoaceton und salzsaurem Hydroxylamin kalt vermischt und dann zum Sieden erhitzt werden. Auch bei längerem Stehen des Gemisches in der Kälte bildet er sich in nicht unbeträchtlicher Menge.

Er ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, löst sich in geringer Menge in siedendem Alkohol, ebenso in etwa 500 Theilen siedenden Wassers und wird aus letzterem in Gestalt weisser verfilzter Nadelchen erhalten. Diese bräunen sich je nach der Art des Erhitzens zwischen 180 und 200° und verpuffen zwischen 238 und 247°, indem ein Theil der verkohlten Substanz aus dem Schmelzröhrchen herausgeschleudert wird. In verdünnten Mineralsäuren, in Natronlauge und Natriumcarbonat löst sich die Substanz mit grosser Leichtigkeit und kann durch Neutralisation wieder ausgefällt werden. Ebenso leicht wird sie von verdünntem Ammoniak aufgenommen, bleibt aber beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade oder beim Eindunsten derselben über concentrirter Schwefelsäure unverändert zurück.

Elementaranalysen des rohen (I und III) und des aus Wasser umkrystallisirten (II und IV) Körpers führen zu der einfachsten Formel  $C_3H_3NO$ , welche indess in Anbetracht seiner Darstellung aus Isonitrosoaceton und seiner Eigenschaften mindestens zu verdreifachen ist:  $C_6H_9N_3O_3$ .

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_6H_9N_3O_3$
C	42.28	42.68	—	—	42.10 pCt.
H	5.67	5.58	—	—	5.26 »
N	—	—	24.05	24.68	24.55 »

Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult mit dem Beckmann'schen Apparate wurde wegen der Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in Phenollösung<sup>1)</sup> ausgeführt, nachdem ein Versuch mit Methylglyoxim erwiesen, dass auch Körper vom Charakter der Glyoxime Zahlenwerthe liefern, die mit der für Phenol berechneten Constanten 76 gut übereinstimmen.

Methylglyoxim,  $C_3H_6N_2O_2 = 102$ .

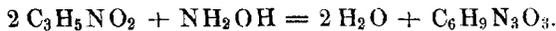
Phenol in Grammen	Gelöste Substanz in Grammen	Erniedrigung in Celsius-Graden	Molecular-Depression
14.80	0.1016	0.52	77.7

<sup>1)</sup> Vergl. Eykman, Zeitschr. für phys. Chem. II, 966; IV, 501.

Körper vom Verpuffungspunkt 238—247° aus Isonitrosoacetone und salzsaurem Hydroxylamin.

Phenol in Grammen	Gelöste Substanz in Grammen	Erniedrigung in Celsius-Graden	Moleculargewicht	
			Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
19.68	0.1201	0.30	154	171
»	0.2105 <sup>1)</sup>	0.53	152	—
15.65	0.0668	0.22	147	—
»	0.1413 <sup>1)</sup>	0.46	148	—

Der Körper hat demnach das der Formel C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> entsprechende Moleculargewicht 171 und entsteht im einfachsten Falle aus 2 Mol. Isonitrosoacetone und 1 Mol. Hydroxylamin nach der Gleichung:



Sein

Salzsaures Salz C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> · HCl

wird bereitet, indem man die trockene Substanz in 50 Theilen absoluten Aethers suspendirt und Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet. Die Substanz sintert zu einer breiigen Masse zusammen, aus welcher nach einigen Stunden glänzende Nadelchen anschiessen. Nach 1—2 Tagen ist die Masse ganz in einen harten Krystallkuchen verwandelt, welcher das in absolutem Alkohol ziemlich leicht lösliche salzsaure Salz von der obigen Formel darstellt:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> · HCl
Cl	17.15	—	17.11 pCt.
N	—	20.03	20.28 »

Dasselbe schmilzt zwischen 112 und 113° und verpufft bei höherer Temperatur.

Isonitrosoacetophenon und salzsaures Hydroxylamin.

Den eben berührten ganz entsprechende Erfahrungen wurden bei der Bereitung von Phenylglyoxim <sup>2)</sup> aus Isonitrosoacetophenon gemacht. Werden 28 g Isonitrosoacetophenon und 19.5 g salzsaures Hydroxylamin, beide in heissem Wasser gelöst, mit einander vermischt und

<sup>1)</sup> Stärkere Concentrationen anzuwenden ging wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nicht an.

<sup>2)</sup> Betreffs der Darstellung des Phenylglyoxims verweise ich auf das im letzten Hefte dieser Berichte XXIII, 3503 von mir angegebene Verfahren.

3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, so scheidet sich beim Erkalten ein gelblicher Körper aus, welcher einen in Aether leicht löslichen Antheil — bestehend aus 15 g Phenylglyoxim und 4 g unverändertem Isonitrosoacetophenon — und einen in Aether unlöslichen Antheil (circa 7 g) enthält. Der letztere ist unlöslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, löst sich aber mit gelber Farbe in Natronlauge und wird daraus durch Salzsäure in weissen Flocken wieder gefällt. In heisser Salzsäure ist er ebenfalls löslich, scheidet sich indess beim Erkalten wieder aus. Er besitzt demnach nur sehr schwach basische Eigenschaften, was wohl auf die negativen Phenylgruppen zurückzuführen ist, und unterscheidet sich darin von dem aus Isonitrosoaceton erhaltenen Körper  $C_6H_9N_3O_3$ . An der Luft färbt er sich oberflächlich gelblich und schmilzt, durch wiederholtes Lösen in Natronlauge und Wiederausfällen durch Salzsäure gereinigt, unter plötzlicher totaler Zersetzung je nach der Art des Erhitzens zwischen 207 und 211°, bräunt sich auch schon unterhalb 200°.

Er hat die Zusammensetzung  $C_{16}H_{13}N_3O_3$ :

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O_3$
	I.	II.	
C	64.85	—	65.08 pCt.
H	4.79	—	4.41 »
N	—	14.06	14.23 »

entspricht hierin, sowie in seiner Bildungsweise dem aus Isonitrosoaceton erhaltenen Körper  $C_6H_9N_3O_3$  und ist jedenfalls identisch mit der Substanz, welche Müller und Pechmann vor einiger Zeit durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenylglyoxal dargestellt haben <sup>1)</sup>. Die Genannten geben allerdings den Schmp. 219° an, während ich denselben bei meiner Substanz um circa 10° tiefer gefunden habe; indessen kommt diese Differenz bei den Eigenschaften des Körpers kaum in Betracht.

Die beschriebenen Substanzen regen in mancherlei Hinsicht zu weiterem Studium an. Sichere Anhaltspunkte zur Beurtheilung ihrer Constitution sind bisher nicht vorhanden.

Zürich. Chem. Labor. des Polytechnikums (Prof. A. Hantzsch).

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2560.