

zogen, der Auszug vom Alkohol befreit, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Kupferacetat fractionirt gefällt wurde. Die letzte Fraction bestand aus einem sich sehr langsam abscheidenden krystallinischen blauen Salze, dessen kleine Menge zu einer Analyse genügte. Es zeigte die Zusammensetzung $(C_9H_8NO_3)_2Cu + H_2O$.

Analyse: Ber. Procente: C 49.37, H 4.11, Cu 14.50.

Gef. » » 48.90, » 4.27, » 15.18.

Ich hoffe später Näheres darüber mittheilen zu können.

Das Monobromcotinin, $C_9H_{11}BrN_2O$, welches erst auf Zusatz eines grossen Ueberschusses von Kaliumcarbonat aus der wässrigen Lösung niedergeschlagen wird, wird unter Zusatz von Thierkohle in heissem Wasser gelöst, die farblose Lösung vorsichtig verdampft, bis Oeltröpfchen auf der Oberfläche erscheinen, worauf beim Erkalten die Base in langen farblosen, dem Dibromcotinin sehr ähnlichen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 120° , zersetzt sich in höherer Temperatur, schmilzt in heissem Wasser und bildet fast nur sehr leicht lösliche Salze. Beim Eindampfen seiner sauren Lösungen färbt es sich dunkelbraun.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}BrN_2O$.

Procente: C 47.06, H 4.31, N 10.98.

Gef. » » 46.90, » 4.11, » 10.70.

Das Brom ist nur qualitativ darin nachgewiesen worden.

Beiläufig sei noch erwähnt, dass das Cotinin selbst, $C_{10}H_{13}N_2O$, in siedendem Alkohol durch Natrium hydrogenisirt und dass hierbei der Sauerstoff nicht entfernt wird. Das Reductionsproduct ist noch nicht in reinem Zustande erhalten, jedoch bereits constatirt worden, dass bei der Reaction reichlich Ammoniak, (nicht Methylamin, wie durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt wurde) entsteht. Auch über dieses Product soll später berichtet werden.

145. Wilhelm Wislicenus: Zur Kenntniss des Hydroxylamins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Jahren hat V. Meyer¹⁾ in einer »Notiz zur Geschichte des Hydroxylamins« die Mittheilung gemacht, dass Hydroxylamin und salpetrige Säure sich glatt in Wasser und Stickoxydul umsetzen:



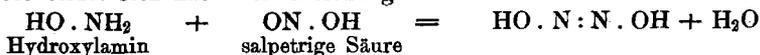
Er hatte gefunden, dass concentrirte Lösungen von Hydroxylaminsulfat und Natriumnitrit sich unter Erwärmung und lebhafter Ent-

¹⁾ Ann. d. Chem. 175, 141.

wickelung von Stickoxydul vermischen, dass aber verdünnte Lösungen von salpetrigsäurem Kalium und schwefelsäurem Hydroxylamin erst beim Kochen Gasentwicklung zeigen.

Ich kann dem hinzufügen, dass auch eine stark verdünnte und fast bis auf 0° abgekühlte Lösung von Natriumnitrit und salzsaurem Hydroxylamin langsam Stickoxydul entwickelt. Nach längerer Zeit ist die Zersetzung ebenso vollständig geworden, wie nach kurzem Kochen.

Nach diesen Erfahrungen wird man V. Meyer beistimmen, wenn er die Existenz eines Hydroxylaminnitrites bezweifelt. Dagegen entsteht bei der Reaction ein anderes Zwischenproduct — die untersalpetrige Säure —, wie ich in den nachstehenden Zeilen zeigen werde. Sie bildet sich nach der Gleichung:



Von dieser Säure ist bekannt, dass sie sehr leicht in Stickoxydul und Wasser zerfällt:



Mit dieser Zersetzung ist dann auch die Meyer'sche Gleichung erfüllt.

Dass der von Divers bei der Reduction von salpetrigsäuren Salzen entdeckten untersalpetrigen Säure die obige Formel zukommt, ist durch Zorn's Arbeiten erwiesen und wird gegenwärtig von Niemand mehr bezweifelt. Man könnte sie demnach auch als »Diazosäure« bezeichnen, zumal da sie, wie hier gezeigt wird, auch durch »Diazotiren« von Hydroxylamin erhalten werden kann.

In der Stickoxydul entwickelnden Lösung von Hydroxylaminsulfat und Natriumnitrit ist nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas untersalpetrige Säure enthalten, mehr jedoch, wenn die Lösung auf 50—60° erwärmt wird. Bei dieser Temperatur zersetzt sich die Säure freilich schon stürmisch, man kann sie aber durch Hinzufügen von Silbernitratlösung wenigstens zum Theil in Form ihres gelben und recht beständigen Silbersalzes fassen.

Darstellung von untersalpetrigsäurem Silber (Nitrosylsilber).

3 g schwefelsaures Hydroxylamin¹⁾ werden in 200 g Wasser gelöst, mit der nöthigen Menge einer Natriumnitritlösung versetzt und im Wasserbade rasch erwärmt, bis ein eingeführtes Thermometer 50° zeigt. Dann setzt man ohne Rücksicht auf die starke Gasentwicklung einen Ueberschuss von Silbernitratlösung zu. Das »Nitrosylsilber« fällt als schön hellgelber, fein vertheilter Niederschlag aus, der

¹⁾ Salzsaures Hydroxylamin ist unbequem, weil man nachher Silberlösung zusetzt.

sich beim Schütteln rasch zusammenballt und nach längerem Stehen dunkel färbt. Durch Auskochen mit Wasser wird er von beigemengtem Silbernitrit, durch Lösen in abgekühlter verdünnter Salpetersäure und sehr vorsichtiges Ausfällen mit Ammoniak von metallischem Silber befreit und ist dann rein:

Analyse: Berechnet für $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: Ag 78.3, N 10.1.

Gef. » » 77.6, 77.9, » 10.2.

Die Ausbeute ist, wie bei allen Darstellungsmethoden der untersalpetrigen Säure, schlecht und wechselnd. Im Durchschnitt wurden wenig mehr als 10 Theilen reinen Silbersalzes aus 100 Theilen Hydroxylaminsulfat erhalten. Es ist dies ja auch leicht erklärlich, denn man muss die Säure im geeigneten Moment durch Zugabe von Silbernitrat gewissermaassen überraschen, während sie sich schon in lebhafter Zersetzung befindet.

Immerhin ist diese Methode zur raschen Erlangung kleiner Mengen von Nitrosylsilber bequem. Der Versuch ist gar nicht schwierig auszuführen und ich glaube, dass er sehr geeignet ist, um in der Vorlesung den Zuhörern die untersalpetrige Säure zu zeigen, was wohl bisher meist nicht geschehen ist. Dunstan und Dymond¹⁾ empfehlen zwar zu diesem Zwecke die Reduction von Natriumnitrit mit frischgefälltem Eisenhydroxydul, ein Verfahren, das für die Illustration eines Vortrages wohl zu viel Zeit in Anspruch nimmt.

Als

Vorlesungsversuch

möchte ich daher das folgende einfache und in wenigen Minuten ausführbare Experiment vorschlagen. Lösungen von 2—3 g Hydroxylaminsulfat²⁾ und der äquivalenten Menge Natriumnitrit werden vor der Vorlesung getrennt bereit gestellt. Die Gasammtmenge des Wassers betrage etwa 200 ccm. Soll der Versuch gezeigt werden, so vermischt man die beiden Lösungen und kann nun zunächst in einer abgossenen Probe zeigen, dass Silbernitrat einen weissen Niederschlag (Silbernitrit und Silbersulfat) erzeugt.

Dann erwärmt man auf einem vorher angeheizten Wasserbade rasch auf ca. 50°. Die Gasentwicklung wird dabei ziemlich stürmisch. Dass das Gas Stickoxydul ist, zeigt der in das Gefäss eingeführte glimmende Fichtenspan. Bei dieser Probe halte man sich nicht zu lange auf, sondern füge die bereit gehaltene Silberlösung zu, die den schönen gelben Niederschlag von Nitrosylsilber giebt. Hat man den Versuch vorher einmal mit denselben Flüssigkeitsmengen ausgeführt, so wird man leicht den Zeitpunkt treffen, in dem die Sil-

¹⁾ Journal of the chemical society 51, 646.

²⁾ Man befreie es eventuell durch Waschen mit Alkohol von freier Säure.

berlösung zuzugeben ist. Dass Gasbeleuchtung die Deutlichkeit des Versuches beeinträchtigt, versteht sich natürlich von selbst.

Ich beabsichtige, die Einwirkung von salpetriger Säure auf substituirtes Hydroxylamin zu untersuchen. Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Langenwaller unterstützt worden, wofür ich demselben meinen Dank sage.

146. F. W. Semmler: Ueber Derivate der β -Methyladipinsäure.
[Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

In meinem letzten Berichte¹⁾ geschah der Darstellung der β -Methyladipinsäure aus Pulegon durch Oxydation Erwähnung. Durch Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid wurde als weiteres Derivat das

β -Methyl-Adipinsäuredichlorid, $C_7H_{10}O_2Cl_2$,
gewonnen. β -Methyl-Adipinsäure wurde mit Phosphorpentachlorid (auf 1 Mol. Säure 2 Mol. Phosphorpentachlorid) innig gemischt; die alsbald unter sehr grosser Erwärmung eintretende Reaction kühlt man anfangs durch Eiswasser; zum Schluss ist Erwärmung auf dem Wasserbade nöthig, bis das Ganze flüssig geworden ist. Zur Abscheidung des gesuchten Dichlorids giesst man in Eiswasser und schüttelt mit Aether aus.

Nach Entfernung des Aethers destillirt das β -Methyl-Adipinsäuredichlorid bei 10 mm Druck, bei 117—119° unzersetzt über.

Volumgewicht bei 20° = 1.2201; $n_D = 1.4709$.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_2Cl_2$.

Procente: C 42.64, H 5.08, Cl 36.04.

Gef.: » » 42.54, » 5.27, » 35.79.

Das Molecularbrechungsvermögen berechnet sich aus den angegebenen Zahlen zu 45.08; berechnet für $C_7H_{10}O_2Cl_2 = 44.59$ pCt.

Optisch activ lenkt das Dichlorid den polarisirten Lichtstrahl rechts ab.

β -Methyl-Adipinsäure-Amid, $C_7H_{10}O_2(NH_2)_2$.

Giesst man das Dichlorid in eine concentrirte wässrige Ammoniaklösung, so löst es sich allmählich in derselben auf. Durch Eindampfen der Lösung und allmähliches Erkaltenlassen krystallisirt das Amid aus der Lösung heraus, welches man durch wiederholte Krystallisation aus Wasser reinigt.

Das β -Methyladipinsäure-Amid stellt schneeweisse Krystalle dar; Schmelzpunkt 191°.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3515.