

529. Milorad Jovitschitsch: Ueber die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoaceton.

[Aus d. Dissert. des Verf. Leipzig 1894; mitgeth. v. Johannes Wislicenus.]

(Eingegangen am 26. October.)

Erwärmt man Isonitrosoaceton¹⁾ mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade, so entweicht mit den Wasserdämpfen Salzsäure und es hinterbleibt schliesslich eine gelbbraune amorphe Masse, die durch reines Wasser in ein weisses Pulver verwandelt wird. Letzteres wird von allen gebräuchlichen neutralen Lösungsmitteln nur spurweise aufgenommen, lässt sich aber aus viel siedendem Wasser umkrystallisiren und bildet so feine weisse Nadeln, welche bei 245—246° lebhaft verpuffen. Die Elementaranalyse war daher mit Schwierigkeiten verbunden, gelang aber nach dem Vermischen der Substanz mit viel Kupferoxyd und führte zu der atomistischen Verhältnissformel C_2H_3NO .

Analyse.	Ber. Procente:	C 42.11,	H 5.26,	N 24.56.
Gef.	»	» 41.79, 41.90,	» 5.84, 5.53,	» 24.65.

In Alkalilauge löst sich die Substanz sehr leicht mit gelblicher Farbe und wird dann durch Ansäuern unverändert wieder ausgefällt. Die von einem Molekül Alkali aufgenommene Menge entspricht stets dem Dreifachen obiger atomistischer Verhältnissformel, das Molekül ist also $C_6H_9N_3O_3$. Die gesättigte Lösung in Normal-Alkali giebt mit den Lösungen von Salzen des Blei, Zink, Kupfer und Quecksilber (Mercurio) dicke gelatinöse Niederschläge, welche sich nicht gut auswaschen lassen. Ebenso — nur langsam — fällt das Silbersalz. Da es sich schnell schwärzt, liess es sich nicht analysiren.

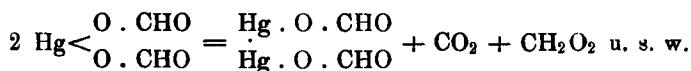
Zur Ermittlung der Constitution habe ich einige Spaltungsversuche durch Erhitzen mit wässriger Schwefelsäure ausgeführt. Die Zersetzung geht bei Anwendung einer dreissigprocentigen Schwefelsäure erst bei einer 140° übersteigenden Temperatur einigermaassen leicht vor sich und vollendet sich im zugeschmolzenen Rohre dann im Verlauf von 8—10 Stunden wenigstens annähernd.

Der Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt und destillirt, das stark saure Destillat mit Natriumcarbonat neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen. Das nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende Salz gab in wässriger Lösung mit Silbernitrat einen weissen, sich schnell schwärzenden Niederschlag, der sich theilweise aus heissem Wasser umkrystallisiren liess und dann die flachen, hell metallisch glänzenden

¹⁾ O. Meyer und Züblin, diese Berichte 11, 695.

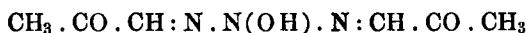
Nadeln von essigsauerm Silber lieferte, welche 64.67 pCt. Metall, genau die für $C_2H_3AgO_3$ berechnete Menge, enthielten.

Die im Destillate neben Essigsäure vorhandene, stark reducirend wirkende Verbindung ist Ameisensäure, denn nach 5 Minuten langem Schütteln eines Theiles der destillirten Lösung mit reinem Quecksilberoxyd gab die filtrirte Flüssigkeit beim Stehen alsbald eine Abscheidung der schimmernden Blättchen von Mercurformiat, die sich allmählich schwärzten und vollständig zersetzten. Die vom Quecksilber abfiltrirte Lösung reagirte stark sauer und enthielt wieder freie Ameisensäure:



Der stark schwefelsaure Destillationsrückstand enthält Hydroxylaminsalz, da er nach der Neutralisation Fehling'sche Lösung intensiv reducirt. Wird er alkalisch gemacht und nun destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen viel Ammoniak über, welches mit Salzsäure und Platinchlorid gewöhnlichen Platinsalmiak mit 43.84 pCt. Platin ergab. Andere Spaltungsproducte konnte ich nicht auffinden, namentlich auch kein Aceton.

Die weitere Untersuchung habe ich unterlassen, als ich gewahr wurde, dass bereits drei Jahre zuvor Roland Scholl¹⁾ diesen selben Körper auf ähnlichem, wenn auch nicht ganz demselben Wege erhalten und sich sein Studium vorbehalten hatte. Nach meinen Spaltungsversuchen könnte ihm die Formel:



zukommen, doch lassen sie sich auch mit derjenigen eines Isoxazol-derivates vereinigen, welcher R. Scholl nach einer brieflichen Mittheilung den Vorzug giebt.

Leipzig, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 23, 3578.