

Löst man nämlich die von Wittenberg und V. Meyer beschriebene Verbindung in wenig Holzgeist, versetzt mit gepulvertem salzsauerem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure und erhitzt die Lösung am Rückflusskühler zum Sieden, so scheidet sich nach einiger Zeit ein in Holzgeist schwer löslicher Körper ab, der nach dem Auswaschen mit verdünntem Alkohol rein ist. Derselbe besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2O_2$ und ist seiner Entstehung nach als Diphenylglyoxim (Diphenylacetoximsäure) zu bezeichnen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	70.07	70.00 pCt.
H	5.15	5.00 »
N	11.67	11.67 »

Die Substanz bildet glänzende, weisse Blättchen und löst sich schwer in kaltem Holzgeist und Weingeist, sowie in Aether. Auch in der Wärme nehmen diese Lösungsmittel nur geringe Mengen des Körpers auf. Der Schmelzpunkt des Diphenylglyoxims liegt bei $237^{\circ}C$. Es löst sich in starker Natronlauge und wird durch Säuren wieder ausgefällt. In Ammoniak ist es schwer löslich. Die erhaltene Auflösung giebt mit Silbernitrat einen gelblichen Niederschlag.

Im Anschluss an diese Versuche werden im hiesigen Laboratorium andere Diketone, wie Phenantrenchinon, Furil, ferner das gewöhnliche Chinon u. s. w. auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin geprüft. Die Reaktion tritt meist leicht ein und führt zu charakteristischen Produkten, die demnächst beschrieben werden sollen.

Zürich, im Juni 1883.

314. Ad. Müller: Ueber einige Isonitrososäuren.

(Eingegangen am 24. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die Untersuchung der Nitrosomalonsäure¹⁾, welche V. Meyer und ich aus Mesoxalsäure erhielten, prüfte ich noch zwei andere Ketonsäuren auf ihr Verhalten zu Hydroxylamin.

1. Lävulinsäure und Hydroxylamin.

Lävulinsäure, dargestellt nach der Methode von Conrad, wurde mit Soda neutralisirt und mit der berechneten Menge alkalischer Hydroxylaminlösung versetzt. Nach ca. $1\frac{1}{2}$ tägigem Stehen bei ge-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 608.

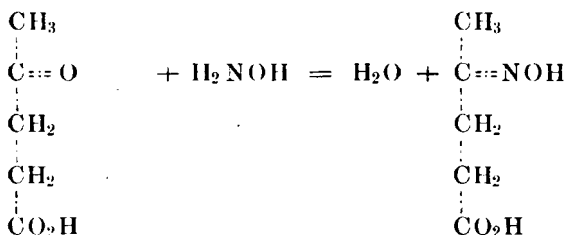
wöhnlicher Temperatur säuerte ich das Gemisch mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahirte mit Aether, welcher nach dem Verdunsten einen prachtvoll krystallisirten Rückstand ergab. Dieser, zwischen Filtrirpapier etwas abgepresst und dann aus Aether einmal umkrystallisirt, wurde sofort rein weiss erhalten.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_5H_9O_3N$	Gefunden
C	45.80	45.89 pCt.
H	6.87	7.53 »
N	10.68	10.48 »

Dieser Körper ist eine gut charakterisirte Säure, er schmilzt bei 95—96°, ist sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Aether und Alkohol.

Die Bildung dieser Säure erfolgt nach der Gleichung:



Die Säure wurde zufolge der Stellung der Isonitrosogruppe » γ -Isonitrosovaleriansäure« genannt.

Salze der γ -Isonitrosovaleriansäure.

Das Baryumsalz erhielt ich, indem ich die Säure in wässriger Lösung auf überschüssiges Baryumcarbonat einwirken liess, die Flüssigkeit dann durch Filtration trennte und eindunstete. Es resultirte ein weisses krystallinisches Salz.

Eine Baryumbestimmung des lufttrockenen Salzes ergab:

	Berechnet für $(C_5H_8O_3N)_2Ba + 2H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
Ba	31.63	31.31	31.67 pCt.

Die direkte Bestimmung des Krystallwassergehaltes war nicht möglich, da schon bei Anwendung gelinder Wärme Zersetzung eintrat.

Das Silbersalz wurde erhalten durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak und Fällung mit Silbernitrat. Es ist ein weisses, sich am Lichte, namentlich in feuchtem Zustande, schwärzendes Salz.

Die Analyse ergab:

	Ber. f. $C_5H_8O_3NAg$	Gefunden	
		I.	II.
Ag	45.37	45.11	45.27 pCt.

Aether der γ -Isonitrosovaleriansäure.

Der Aethyläther wurde erhalten durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz der Säure bei Wasserbadtemperatur. Nachdem die Einwirkung mehrere Stunden gedauert, wurde das überschüssige Aethyljodid abdestillirt und der Rückstand mit Aether extrahirt. Etwas freie Säure, die sich nebenbei gebildet hatte und mit in den Aether übergegangen war, wurde mit Natron weggenommen, worauf nach dem Abdunsten des Aethers ein in Wasser unlösliches Oel von angenehm esterartigem Geruche zurückblieb. Dieser Aether ist nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Die Analyse ergab:

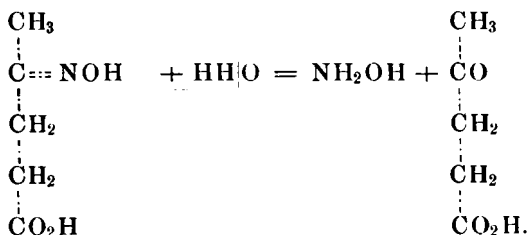
	Berechnet für $C_5H_8NO_3 \cdot C_2H_5$	Gefunden
N	8.80	8.44 pCt.

Versuche zur Reduktion der p -Isonitrosovaleriansäure.

Ein Reduktionsversuch mit Zinn und Salzsäure ergab als Endprodukt Lävulinsäure.

Ein zweiter, mit Natriumamalgam ausgeführt, liess die Säure völlig intakt. Die Säure verhält sich sonach in dieser Hinsicht ganz verschieden von der α -Isonitrosopropionsäure, die in analoger Art aus Brenztraubensäure entsteht.

γ -Isonitrosovaleriansäure, mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, spaltet Hydroxylamin ab und dürfte die Bildung von Lävulinsäure bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wohl lediglich darin ihren Grund haben.



Phenylglyoxylsäure und Hydroxylamin.

Die Darstellung der Phenylglyoxylsäure geschah ganz nach den Angaben von Claisen¹⁾.

Einige Gramme dieser Säure wurden mit Hydroxylamin genau in der Weise, wie oben beschrieben, zusammengebracht. Nach circa zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdunsten des Aethers hinter-

¹⁾ Diese Berichte X, 845.

blieb ein dickes, schwach gelblich gefärbtes Oel, das rasch zu einer weissen, mikrokrySTALLINISCHEN Masse erstarrte. Dieselbe wurde abgepresst und einmal aus Aether umkrySTALLISIRT.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_5\text{---}C\text{---}(\text{NOH})\text{---}CO_2H$	Gefunden
C	58.18	58.01 pCt.
H	4.24	4.84 »
N	8.48	8.45 »

Der Körper möge als »Isonitrosophenylelessigsäure« bezeichnet werden. Er schmilzt bei $127\text{--}128^\circ$, ist in Aether, Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich und besitzt einen schwach aromatischen Geruch.

Die Isonitrosophenylelessigsäure spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure ebenfalls Hydroxylamin ab.

Salze der Isonitrosophenylelessigsäure.

Unter den von mir dargestellten Salzen zeichnet sich namentlich dasjenige des Baryums durch seine hübsche KrySTALLISATION aus. Es wurde erhalten durch Einwirkung der freien Säure auf überschüssiges Baryumcarbonat. Es musste jedoch die Säure in ziemlich verdünnter wässriger, beinahe kochender Lösung angewendet werden, da sich das Baryumsalz in Wasser sehr schwer löst. Nachdem die so gesättigte Lösung abfiltrirt und erkaltet war, schied sich das Salz in prächtigen, seidenglänzenden Nadelchen aus.

Die Analyse ergab:

	Berechnet f. $(C_6H_5\text{---}C\text{---}NOH\text{---}CO_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
Ba	27.84	27.79	27.78 pCt.

Eine direkte Bestimmung des KrySTALLWASSERS gelang auch hier nicht, wegen eintretender Zersetzung des Salzes bei gelinder Wärme. Diese Erscheinung zeigt sich auch bei der Isonitrosopropionsäure, und scheint den Salzen der meisten Isonitrososäuren eigenthümlich zu sein.

Das Kalisalz wurde erhalten durch Einwirkung überschüssiger Säure auf Kaliumcarbonat. Der Ueberschuss der Säure wurde dann nach der Sättigung mit Aether weggenommen. Das eingedunstete Filtrat lieferte ein hübsches, krySTALLINISCHES, in Wasser sehr leicht lösliches Salz.

	Berechnet f. $C_6H_5\text{---}C\text{---}NOH\text{---}CO_2K + 1H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
K	17.64	17.39	17.45 pCt.

Aus dem gleichen Grunde wie oben gelingt eine direkte KrySTALLWASSERBESTIMMUNG nicht.

Das Silbersalz erhielt ich auf die nämliche Weise, wie das der γ -Isonitrosovaleriansäure.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
f. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}::\text{NOH}::\text{CO}_2\text{Ag}$		
Ag	39.70	39.36 pCt.

Bei der

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Isonitroso-phenylessigsäure

entsteht neben etwas Ammoniak und Benzoësäure (welche letztere in kleiner Menge auch aus Phenylglyoxylsäure und Salzsäure gebildet wird) als Hauptprodukt Phenylamidoessigsäure,



welche in Schmelzpunkt ($255-256^\circ$) und allen anderen Eigenschaften völlig mit der von Stöckenius und von Tiemann beschriebenen Säure übereinstimmte. Ihre Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	9.27	9.46 pCt.

Die Säure, und, soweit bekannt, alle α -Isonitrososäuren lassen sich also glatt zu Amidosäuren reduciren, total abweichend vom Verhalten der oben beschriebenen γ -Säure.

Benzoylcyanid und Hydroxylamin geben reine Dibenzhydroxamsäure vom Schmelzpunkt 153° und Stickstoffgehalt:

	Berechnet	Gefunden
N	5.80	5.89 pCt.

Benzoylcyanid reagirt also genau wie Benzoylchlorid.

Nachtrag zu der Abhandlung »Ueber die Constitution der Nitrosomalonsäure« ¹⁾.

Hr. Prof. V. Meyer und ich erhielten kürzlich (l. c.) aus Mesoxalsäure und Hydroxylamin eine Isonitrososäure, die sich mit der von Baeyer dargestellten Nitrosomalonsäure vollständig identisch erwies, mit der einzigen Ausnahme, dass sie beim Erhitzen auf dem Platinbleche nicht mit Knall explodirte. Hr. Prof. Baeyer hatte nun die Güte, auf eine Bitte hin eine Probe seines nitrosomalonsauren Kaliums an Hrn. Prof. V. Meyer zu übersenden.

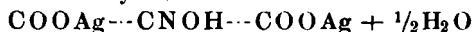
Die Säure wurde daraus isolirt und zeigte sich auch in dem letzten Punkte als vollständig identisch mit unserer Säure. Auf dem Platinbleche erhitzt, verpufft sie, wie die von uns erhaltene, mit

¹⁾ Diese Berichte XVI, 608.

zischendem Geräusche, aber ohne Knall, und sie schmilzt und zersetzt sich bei ca. 125—126°.

Die Nitrosomalonsäuren, welche Baeyer, Conrad, sowie V. Meyer und ich erhielten, sind also in jeder Hinsicht identisch.

Das Silbersalz der aus Mesoxalsäure erhaltenen Säure hat, wie das der Säure von Baeyer, die Formel



und giebt das Krystallwasser bei 110° nicht ab. Beim Erhitzen explodirt es heftig.

Die Analyse dieses Salzes ergab:

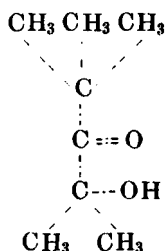
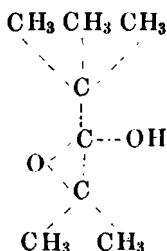
	Berechnet	Gefunden
Ag	60.67	60.75 pCt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

315. Victor Meyer und Ernst Nägeli: Ueber das Oxooctenol.

(Eingegangen am 24. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem wies der Eine von uns¹⁾ darauf hin, dass die Frage nach der Constitution des von Butlerow entdeckten Oxooctenols, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$, sich durch Behandlung dieses Körpers mit Hydroxylamin werde entscheiden lassen. Butlerow gelangte bekanntlich zu dem Resultate, dass das Oxooctenol die eine der beiden folgenden Formeln haben müsse:



Die zweite dieser Formeln lässt erwarten, dass der Körper mit Hydroxylamin eine Isonitrosoverbindung bilden werde, während er, wenn ihm die erste zukommt, von diesem Agens gar nicht angegriffen werden wird.

Herr Butlerow hat nun vor einiger Zeit die Güte gehabt, eine Probe jener interessanten Substanz zu senden, mit dem Ersuchen,

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte XVI, 169.