

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7NO_4$
C	52.75	53.09 pCt.
H	3.96	3.86 »

Genöthigt, meine Arbeit für einige Monate zu unterbrechen, theile ich diese aphoristischen Notizen mit, welche immerhin genügen, um zu beweisen, dass einerseits die Methode der Darstellung von Isonitrososäuren aus Acetessigestern mit salpetriger Säure eine allgemeine ist, andererseits dass Hydroxylamin auf die Aldehydsäuren in derselben Weise, wie auf Aldehyde im Allgemeinen reagirt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

#### 407. C. Schramm: Ueber organische Hydroxylaminderivate.

(Eingegangen am 14. August.)

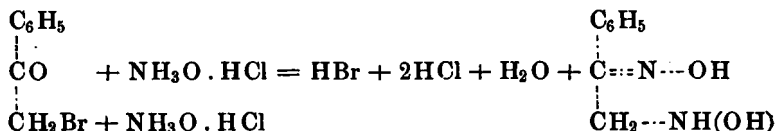
Nachdem die Einwirkung von Hydroxylamin sowohl auf Acetone wie auf Dichloraceton untersucht worden war, schien es von Interesse, seine Einwirkung auf ein monohalogensubstituirtes Keton zu prüfen. Auf Veranlassung von Herrn Professor V. Meyer habe ich zu diesem Zwecke Monobromacetophenon gewählt.

#### Einwirkung von Hydroxylamin auf Monobromacetophenon.

Monobromacetophenon wurde in wässrigem Alkohol gelöst, mit mehr als zwei Molekülen salzsaurem Hydroxylamins versetzt und 12 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflussekühler erhitzt. Dann wurde der Alkohol verdampft und mit Aether extrahirt. Dieser hinterliess beim Verdunsten ein gelbliches Oel, welches nach kurzer Zeit erstarrte. Das so erhaltene Produkt enthielt Brom und Stickstoff, der Schmelzpunkt verschiedener Proben schwankte zwischen  $70^\circ$  und  $150^\circ$ , es schien demnach sehr unrein. Seine Krystallisationsfähigkeit ist sehr gering, es liess sich dadurch nicht reinigen, bei Destillationsversuchen zersetzt es sich. Durch wiederholtes Waschen mit Benzol erhielt ich es fast rein weiss vom Schmelzpunkt  $161^\circ$  bis  $163^\circ$ . Ganz rein erhält man es, wenn man es in wenig verdünnter Natronlauge löst, mit verdünnter Schwefelsäure unter Abkühlung ansäuert und wieder mit Aether extrahirt. So gereinigt, schmilzt es bei  $162$ – $163^\circ$  und ist ganz bromfrei. Die Elementaranalyse ergab die Formel  $C_8H_{10}N_2O_2$ .

	Berechnet	Gefunden	
C	57.83	57.86	pCt.
H	6.02	6.22	,
N	16.87	16.87	16.87

Der Körper bildet sich demgemäss nach der Gleichung:



Auffallend bei dieser Umsetzung ist es, dass dabei Bromwasserstoff in salzsaurer Lösung abgespalten werden muss, um den Eintritt des Hydroxylaminrestes an Stelle eines Halogenatoms zu ermöglichen. [Durch Einwirkung alkalischer Hydroxylaminlösung auf Monobromacetophenon entstand eine schmutzigweisse Masse, aus der sich auf keine Weise ein reiner Körper isoliren liess, wahrscheinlich verursacht das Alkali Nebenreaktionen.]

Der erhaltene Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwierig in heissem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. In Alkalien löst er sich und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Mit concentrirten Säuren erhitzt, spaltet er Hydroxylamin ab.

Ein Silbersalz dieses Körpers wird erhalten, indem man ihn in wenig concentrirtem Ammoniak löst, mit concentrirter Silbernitratlösung versetzt und den entstandenen, hellgelben, voluminösen Niederschlag rasch unter Lichtabschluss an der Pumpe filtrirt und mit wenig Wasser auswäscht. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, stellt es ein gelbes Pulver dar. Dasselbe enthält ein Atom Silber an Stelle eines Wasserstoffatoms.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{AgN}_2\text{O}_2$	Gefunden
Ag	39.56	39.84 pCt.

Um für die Fähigkeit eines an einen Kohlenwasserstoffrest gebundenen Halogenatoms, mit einem Wasserstoffatom des Hydroxylamins zu reagiren, einen weiteren Beweis zu erbringen, wurde Benzylchlorid mit salzsaurem Hydroxylamin in analoger Weise behandelt, ich erhielt jedoch nur eine geringe Menge einer stickstofffreien Flüssigkeit, wahrscheinlich Benzylalkohol. Mit alkalischer Hydroxylaminlösung erlangt man indess glatt ein

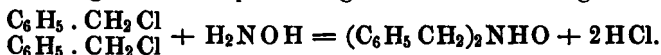
#### Dibenzylhydroxylamin.

3 g Benzylchlorid, 3 g käufliches salzsaures Hydroxylamin und 6 g kystallisirte Soda wurden in Wasser und Alkohol gelöst und eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt.

Beim Erkalten wird der Kolben von einer milchigen Trübung erfüllt, welche sich nach kurzer Zeit zu feinen, weissen, zolllangen Nadeln sondert, die den Kolben ganz durchziehen. Dieselben wurden abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab die Formel  $C_{14}H_{15}NO$ .

	Berechnet	Gefunden	
C	78.87	78.49	pCt.
H	7.04	7.06	>
N	6.57	6.55	6.57 >

Die Bildung dieses Körpers erfolgt nach der Gleichung:



Das Dibenzylhydroxylamin schmilzt bei  $123^\circ$ , beim Destilliren zersetzt es sich. Es löst sich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wenig in heissem Wasser, unlöslich ist es in Ammoniak, Natronlauge und Salzsäure.

Ein salzsaures Salz dieses Körpers wird erhalten, wenn man trockenes Salzsäuregas auf den in absolutem Aether gelösten Körper einwirken lässt. Es fällt dann als weisses Pulver aus, welches mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_7H_7)_2NOH \cdot HCl$	
Cl	14.23	14.18 pCt.

Aus den beiden angeführten Reaktionen folgt, dass auch ein an Kohlenwasserstoffreste gebundenes Halogenatom die Fähigkeit hat, mit dem  $\frac{1}{2}$  Wasserstoff des Hydroxylamins zu reagiren, es lässt sich erwarten, dass durch analoge Reaktionen eine Anzahl weiterer Hydroxylaminderivate erhalten werden.

In Heft No. 2 dieser Berichte hatte ich unter dem Titel »Ueber Acetoximsäuren« eine Untersuchung über eine Reihe von Körpern veröffentlicht, welche jetzt nach dem Vorschlage von Wittenberg und V. Meyer als Glyoxime bezeichnet werden. Von diesen stellte ich noch einige Homologe und Derivate dar, welche nachstehend beschrieben sind.

#### Methylpropylglyoxim,



wurde aus Isonitrosopropylaceton durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in wässrig-alkoholischer Lösung erhalten. Es krystallisirt in kleinen, spiralig gruppirten Nadeln. Schmelzpunkt  $168^\circ$

	Ber. f. $C_6H_{13}N_2O_2$	Gefunden
N	19.44	19.02 pCt.

Phenylglyoxim,  $C_6H_5---C(NO\dot{H})---CH::N---OH$ , wurde, analog der Bildung des Methylglyoxims (Acetoximsäure) von V. Meyer und Janny, durch Einwirkung von alkalischer Hydroxylaminlösung auf Dibromacetophenon gewonnen. Das Reaktionsgemisch wurde circa 10 Stunden lang in gelinder Wärme stehen gelassen und nach dem Ansäuern mit Aether extrahirt. Es hinterbleibt ein gelblich-weisser Rückstand, welcher in Alkohol und Aether löslich, in Benzol schwerlöslich, in Ligroin unlöslich ist. Aus der ätherischen Lösung lässt er sich durch Ligroin ausfällen als krystallinisches Pulver, ist jedoch so noch unrein. Durch Waschen mit Benzol, oder durch Lösen in Alkali, Ansäuern und nachfolgender Extraktion erhält man das Phenylglyoxim rein. — Es schmilzt bei  $152^{\circ}$ . Dem oben beschriebenen Körper aus Monobromacetophenon, von dem es sich durch zwei Wasserstoffatome unterscheidet, ist es sehr ähnlich.

## Analyse:

	Ber. f. $C_8H_5N_2O_2$	Gefunden
N	17.07	17.32 pCt.

## Phenylglyoximsilber

wird erhalten durch Eintragen von Silbernitratlösung in die concentrirte ammoniakalische Lösung des Phenylglyoxims. Frisch gefällt ist es ein käsiger, weisslichgelber Niederschlag, getrocknet ein graues Pulver. Es entspricht dem »acetoximsauren Silber« von V. Meyer und Janny.

## Analyse:

	Ber. für $C_8H_7AgN_2O_2$	Gefunden
Ag	39.85	39.42 pCt.

Von der als »Glyoxime bezeichneten homologen Reihe sind bis jetzt folgende Glieder bekannt:

Glyoxim . . . . .	$C_2H_4N_2O_2$	F. P. $178^{\circ}$	(M. Wittenberg und V. Meyer.)
Methylglyoxim . . .	$C_3H_6N_2O_2$	— $153^{\circ}$	(Victor Meyer und A. Janny.)
Dimethylglyoxim . .	$C_4H_8N_2O_2$	subl. $215^{\circ}$	C. S.
Methyläthylglyoxim	$C_5H_{10}N_2O_2$	F. P. $170^{\circ}$	Derselbe.
Methylpropylglyoxim	$C_6H_{12}N_2O_2$	— $168^{\circ}$	Derselbe.
Phenylglyoxim . . .	$C_8H_5N_2O_2$	— $152^{\circ}$	Derselbe.
Methylbenzylglyoxim	$C_{10}H_{12}N_2O_2$	— $180$ — $181^{\circ}$	Derselbe.
Diphenylglyoxim . .	$C_{14}H_{12}N_2O_2$	— $237^{\circ}$	(H. Goldschmidt u. V. Meyer.)

## Derivate der Glyoxime:

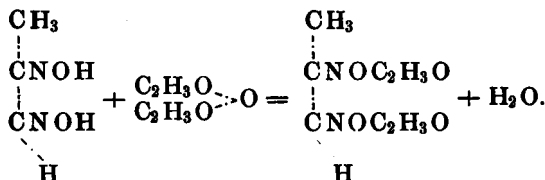
## Natriumsalz des Methyläthylglyoxims.

0.35 g Natrium wurden in 4 g absoluten Alkohol gelöst und 1.5 g Methyläthylglyoxim, in absoluten Aether gelöst, dazu gegossen. Es entstand ein käsiger, schön-weisser Niederschlag, welcher mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde. Er stellte ein Natriumsalz des Methyläthylglyoxims mit einem Atom Natrium dar. (Ich hatte ein Salz mit zwei Atomen Natrium erwartet, die angewandte Menge Natrium entsprach unter dieser Voraussetzung einem Gramm des Glyoxims, den Ueberschuss des letzteren wollte ich mit Aether entfernen.)

Ber. f. $C_5H_9NaN_2O_2$	Gefunden
Na 15.13	15.27 pCt.

## Methylglyoximdiacetyläther

wird durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Methylglyoxim erhalten. (Chloracetyl bewirkt vollständige Verkohlung.)



Man erhitzt das Methylglyoxim mit etwas mehr als der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid und erhält im gelinden Sieden, bis die Masse anfängt sich zu bräunen. Dann giesst man auf flache Uhrscheiben und lässt diese im Vacuum stehen. Nach einiger Zeit krystallisirt der Aether in fein verzweigten Nadeln, welche bei 51° schmelzen. Aus Ligroin krystallisirt derselbe in schönen weissen, durchsichtigen Prismen, welche sich jedoch nach einigen Wochen zersetzen, indem sie hohl, undurchsichtig und feucht werden. Beim Erhitzen verpufft der Aether unter Blausäureentwicklung.

## Analyse:

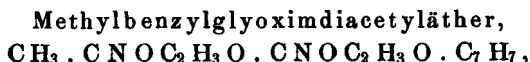
Ber. f. $C_7H_{10}N_2O_2$	Gefunden
N 15.05	14.77 pCt.

Methyläthylglyoximdiacetyläther,  
 $\text{CH}_3(\text{CNOC}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ 

wird wie der vorhergehende aus Essigsäureanhydrid und Methyläthylglyoxim erhalten. Er krystallisirt in flachen Prismen, aus Ligroin leichter und schöner als der vorhergehende, ebenfalls in durchsichtigen

zersetzlichen Prismen. Diese lösen sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{CH}_3(\text{CNO C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5$		
N	13.08	13.29 pCt.



analog den vorigen dargestellt, wird in kleinen weissen Krystallen erhalten, die bei  $80^\circ$  schmelzen.

Analyse:

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
N	10.15	10.46 pCt.

Zürich. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

#### 408. Adolf Baeyer: Ueber die Verbindungen der Indigo- gruppe.

(Vierte Abhandlung.)<sup>1)</sup>

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die folgende Untersuchung ist zu dem Zwecke unternommen worden, die Stellung des einen nicht im Benzolkern befindlichen Wasserstoffatoms im Indigo zu bestimmen. Nach vielen Bemühungen ist dies endlich geglückt, und somit ist jetzt der Platz eines jeden Atomes im Molekül dieses Farbstoffes auf experimentellem Wege festgestellt.

Der Indigo enthält das in Frage kommende Wasserstoffatom an Stickstoff gebunden und ist also ein Imidkörper, er verdankt seine optischen Eigenschaften einer eigenthümlichen Atomgruppe — dem Indogen —, welche in Verbindung mit an und für sich farblosen Gruppen rothe Körper erzeugt, deren Lösungen unter Umständen das charakteristische Spektrum des Indigos zeigen. Der Farbstoff selbst besteht endlich aus einer Verbindung zweier Indogengruppen.

Diese Erkenntniss ist durch das eingehende Studium des Isatins und des Indoxyls gewonnen worden, wobei es sich herausgestellt hat, dass dieselben sich erst in isomere Verbindungen umwandeln müssen, wenn sie in Glieder der eigentlichen Indigogruppe übergehen. Die

<sup>1)</sup> Dritte Abhandlung: diese Berichte XV, 775.