

der aus den Wurzeln der Keimlinge ausgeschiedenen stickstoffhaltigen Stoffe¹⁾ sich bildeten, nitrathaltig geworden sind, so ist ein solcher Vorgang doch wenigstens als möglich zu bezeichnen und es kann demnach bei der gegenwärtigen Sachlage das Vorkommen von Nitraten, in Keimlingen, welche unter Verwendung nitratfreien Samens in reinem, mit destillirtem Wasser ausgewaschenen Sand gezogen wurden, nicht als ein Beweis für die von Berthelot und André ausgesprochene Annahme gelten, dass im Organismus höherer Pflanzen Nitrate sich bilden können.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

312. Richard Möhlau und Carl Hoffmann: Ueber Unterchlorigsäureester von Isonitrosoverbindungen.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Die Verbindungsähigkeit der unterchlorigen Säure mit Nitrophenol wurde von dem Einen von uns auf die Anwesenheit der Oximidogruppe in letzterer Substanz zurückgeführt. Daran anschliessend wurde mitgetheilt, dass sich das Acetophenonoxim gleichfalls mit unterchloriger Säure vereinige, und die Ansicht ausgesprochen, dass sämmtliche Isonitroso- oder Oximidoverbindungen, das Hydroxylamin selbst nicht ausgeschlossen, Unterchlorigsäureester zu bilden im Stande seien.²⁾

Indem wir uns zur Prüfung der Richtigkeit dieser Vermuthung vereinigten, haben wir dieselbe bei den bisher untersuchten Körpern dieser Klasse bestätigt gefunden, nur bei dem Hydroxylamin selbst ein etwas abweichendes Verhalten beobachtet.

Im Folgenden geben wir die Beschreibung der gewonnenen Resultate.

1. Hydroxylamin und unterchlorige Säure.

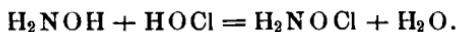
Fügt man zu einer wässrigen Lösung von freiem oder salzaurem Hydroxylamin eine Lösung von unterchloriger Säure, welche man durch Sättigen einer zehnprozentigen Natronlauge mit Chlor in der Kälte

¹⁾ Eventuell auch auf Kosten der stickstoffhaltigen Bestandtheile abgestorbener Wurzelfasern.

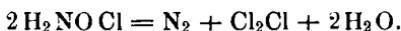
²⁾ Diese Berichte XIX, 283.

bereitet hat, so erwärmt sich das Gemisch sofort unter starker Gasentwicklung. Letztere tritt auch dann auf, wenn die Lösungen vor der Vereinigung sehr stark gekühlt worden sind.

Die Theorie lässt zwar die Entstehung des Hydroxylamin-Unterchlorigsäureesters voraussehen.



Derselbe ist aber offenbar so unbeständig, dass er sich in statu nascendi in Stickstoff, Chlor und Wasser zerlegt.



Die volumetrische Messung des bei der Zersetzung sich entwickelnden Stickstoffs ergab, dass die Reaction in der That quantitativ in diesem Sinne verläuft.

Wir bedienten uns zu diesem Zwecke des von Schulze¹⁾ zur Bestimmung der Salpetersäure empfohlenen Apparates.

0.2 g reines salzaures Hydroxylamin in 20 ccm Wasser gelöst wurden in das Kölbchen des Apparates gebracht. Nachdem dasselbe luftleer gekocht worden war, wurde es stark gekühlt und auf diese Weise eine möglichst vollständige Wirkung der im Ueberschuss angewandten eiskalten Lösung der unterchlorigen Säure erzielt. Das sich entwickelnde Gas wurde alsdann durch Kochen in die Messbürette übergetrieben, zur Absorption des beigemengten Chlors über Natronlauge aufgefangen, und von dem beigemengten Sauerstoff in einer Hempel'schen Absorptionsbürette mittelst Phosphor befreit.

0.2 g Substanz lieferten bei 9° und 761.8 mm 32.2 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	20.14	20.24 pCt.

2. Acetoximunterchlorigsäureester.

Das Acetoxim wurde nach den Angaben von V. Meyer und A. Janny²⁾ gewonnen. Hierbei haben wir die Beobachtung gemacht, dass sich das Acetoxim aussalzen lässt, wodurch sich seine Darstellung zu einem Vorlesungsversuch gestaltet.

25 g salzaures Hydroxylamin werden in 50 g Wasser gelöst, mit 52 g pulverisirter Soda versetzt und bis zur Lösung der letzteren erwärmt. Hierauf kühlte man ab und fügt 21 g Aceton allmählich und in kleinen Portionen hinzu. Als bald scheidet sich das gebildete Acetoxim auf der Oberfläche ölig ab, um bei weiterer Kühlung zu erstarren. Uebrigens ist es zweckmässig, dasselbe zur völligen Isolirung nach Meyer und Janny mit Aether zu extrahiren.

¹⁾ Zeitschr. für analytische Chemie 1870, 401.

²⁾ Diese Berichte XV, 1324, 1325.

Die Umwandlung in den Unterchlorigsäureester vollzieht sich folgendermassen.

In die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässrige Lösung von Acetoxim wird bei Eiskühlung und unter stetem Röhren die wie oben beschrieben erhaltene Unterchlorigsäurelösung allmählich einge-tragen. Die Flüssigkeit trübt sich und scheidet bläulich gefärbte ölige Tröpfchen ab, die, sich zu einer Flüssigkeit vereinigend, einer Methylenblaulösung täuschend ähnlich sehen. Die blaue Farbe scheint durch das Auftreten eines Zwischenproductes bedingt zu sein, denn es wurde in einem so gefärbten gereinigten Präparat ein zu niedriger Chlor gehalt (31.78 und 31.83 gegen 32.96 pCt. der Theorie) gefunden. Man muss daher einen grossen Ueberschuss der Unterchlorigsäurelösung an-wenden und die Flüssigkeit damit so lange tüchtig durchschütteln, bis sie farblos geworden ist. Der mittelst Scheidetrichter von der über-stehenden Lösung getrennte Ester wird zur weiteren Reinigung mehr-fach mit Wasser gewaschen und schliesslich über Chlormalcium ge-trocknet.

In diesem Zustande liegt reiner Acetoximunterchlorigsäure-ester vor.

0.2334 g Substanz lieferten nach Carius 0.307 g Chlorsilber.

Ber. für	$\text{CH}_3 > \text{C} = \text{NOCl}$	Gefunden
Cl	32.96	32.54 pCt.

Er ist eine bei gewöhnlicher Temperatur farblose, leicht beweg-liche Flüssigkeit von angenehmem erfrischendem Geruch, welche in einer Kältemischung von Aether und festem Kohlendioxyd zu farblosen Prismen erstarrt. In Wasser ist er sehr schwer löslich, leicht jedoch in Alcohol und Aether. Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig.

Bei brüske Erhitzung zersetzt er sich unter heftiger Explosion, vorsichtig erhitzt siedet er unter geringer Zersetzung bei 134° (uncorr.). Trotzdem haben wir seine Dampfdichte genommen, deren Resultat, wenn es auch nicht vollständig mit der Theorie übereinstimmt, dennoch zeigt, dass ihm die Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{NOCl}$ zukommt.

Berechnet		Gefunden
Dampfdichte	3.7	4.1 pCt.

Als Ester der unterchlorigen Säure besitzt er eine verhältniss-mässig grosse Beständigkeit, die ihn, wie es scheint, zu weiteren Um-setzungen, über welche später berichtet werden soll, befähigt. Aus Jodwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure setzt er beim Erwärm-en die Halogene in Freiheit.

3. Acetaldoximunterchlorigsäureester.

Die Darstellungsweise dieses Esters entspricht nahezu vollständig derjenigen der eben beschriebenen Verbindung.

Fügt man zu einer Mischung von Acetaldoxim mit dem dreifachen Volumen Wasser unter Eiskühlung eine Lösung von unterchloriger Säure, so beobachtet man zunächst das Auftreten einer bald wieder verschwindenden purpurrothen Färbung. In einem gewissen Stadium trübt sich dann die Flüssigkeit und es scheiden sich aus ihr hellgrüne Oeltröpfchen ab, die nach heftigem Schütteln mit einem Ueberschuss der Unterchlorigsäurelösung farblos werden. Die weitere Reinigung wird wie bei dem Acetoximester vorgenommen.

Der Acetaldoximunterchlorigsäureester ist in trockenem Zustande eine farblose, heftig riechende Flüssigkeit, welche sich sehr leicht zersetzt.

Sie giebt fortwährend Salzsäure ab; aus diesem Grunde musste von einer Analyse Abstand genommen werden.

Gleichwohl ist kaum zu bezweifeln, dass diese Verbindung nach der Formel, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{NOCl}$, zusammengesetzt ist. Nicht nur ihre Bildung, auch ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure, aus welcher sie sofort Jod abscheidet, und die explosionsartige Zersetzung beim Erhitzen sprechen für diese Annahme. In einer zweiten Mittheilung gedenken wir über weitere Körper dieser Klasse zu berichten.

Dresden, den 12. Mai 1887.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

318. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen.

[Zweite Mittheilung¹⁾].

(Eingegangen am 13. Mai.)

In einer früheren Mittheilung habe ich über eine eigenthümliche Umlagerung berichtet, zufolge deren Diphenylketoxim bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid Benzanilidimidchlorid liefert:



aus dem durch folgende Einwirkung von Wasser das dem Ausgangsmaterial isomere Benzanilid entsteht. Leider bin ich erst jetzt in der

¹⁾ Diese Berichte XIX, 988.