

1. Im Wasserdampf:

$V = 81.1$; $t = 17$; $b = 726.5$; $p = 0.168$; d (gefundene Dichte) $= 1.82$.

2. Im Anilindampf:

$V = 67.6$; $t = 17$; $b = 728.5$; $p = 0.142$; $d = 1.83$.

3. Im Amylbenzoatdampf:

$V = 57.0$; $t = 17$; $b = 726$; $p = 0.1165$; $d = 1.79$.

4. Im Diphenylamindampf:

$V = 53.0$; $t = 19$; $b = 725$; $p = 0.105$; $d = 1.76$.

5. Im Schwefeldampf:

$V = 37.0$; $t = 17$; $b = 728.5$; $p = 0.0765$; $d = 1.81$.

6. Im Fletcherofen ohne Gebläse, bei ca. 800° :

No. I: $V = 30.6$; $t = 17$; $b = 710.5$;
 $p = 0.0605$; $d = 1.78$.
 No. II: $V = 29.4$; $t = 16.5$; $b = 710.5$;
 $p = 0.0595$; $d = 1.81$.

Die Dichte des Cyangases wurde also:

	Gefunden	Berechnet für $C_2 N_2$
bei 100°	1.82	1.80
» 182°	1.83	—
» 250°	1.79	—
» 310°	1.76	—
» 446°	1.81	—
» ca. 800° { I	1.78	—
II	1.81	—

Das Cyangas ändert sonach bis zu einer Temperatur von gegen 800° C. seine Dichte nicht.

Als es im Fletcherofen mit Gebläse, also auf ca. 1200° , erhitzt wurde, zersetzte es sich unter Stickstoffentwicklung, und es wurde daher eine Bestimmung unterlassen. Bei allen, bei niedriger Temperatur angestellten Versuchen überzeugte man sich durch die völlige Absorbirbarkeit des Cyangases in Kalilauge, dass eine Zersetzung nicht eingetreten war.

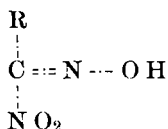
Zürich, Mai 1882.

238. Victor Meyer und Alois Janny: Ueber stickstoffhaltige Acetonderivate.

(Eingegangen am 10. Mai.)

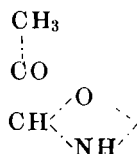
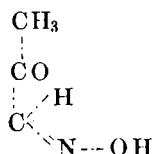
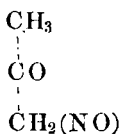
»Organische Oximide«, wie man Körper nennen kann, in welchen die bivalente Gruppe $=N-OH$ an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, sind selten beobachtet worden, ja ihre Existenz ist bisher

noch nicht allseitig anerkannt. Als Hauptvertreter dieser Körperklasse sind wohl die Nitrolsäuren:

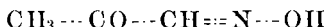


anzusehen, allein auch bezüglich der Constitution dieser sind nicht alle Chemiker einer Meinung, wie wir aus Beilstein's Handbuch der organischen Chemie ersehen, in welchem dieselben als Nitroso-nitroverbindungen aufgefasst und nach dem Schema $\text{R---CH(NO)(NO}_2)$ formulirt werden.

Mit Untersuchungen über die Constitution des Nitrosoacetons beschäftigt, von welchem es noch zweifelhaft ist, ob ihm die eine oder andere der Formeln:



zukommt, haben wir die Einwirkung von Hydroxylamin auf unsymmetrisches Bichloraceton, $\text{CH}_3\text{---CO---CHCl}_2$, untersucht; wir hielten es für möglich, dass die Reaction entsprechend der Synthese der Aethylnitrolsäure aus Dibromnitroäthan und Hydroxylamin verlaufen, und einen Körper von der Formel



liefern werde. Der Versuch hat indessen ein anderes, unerwartetes Resultat ergeben.

Einwirkung von Hydroxylamin auf unsymmetrisches Dichloraceton. Acetoximsäure.

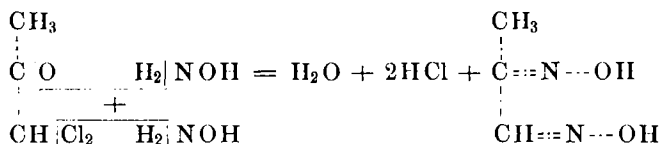
Die Darstellung des unsymmetrischen Dichloracetons, welches nach Conrad aus Bichloracetessigäther durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr erhalten wird, gelingt, wie wir gefunden haben, leicht durch 4 — 5 stündiges Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler. Hierdurch ist es möglich, beliebig grosse Mengen auf einmal zu verarbeiten. — Das erforderliche Hydroxylamin bereiteten wir nach dem Verfahren von O. v. Dumreicher aus Salpeteräther und Zinnchlorür.

Salzsaures Hydroxylamin (6 Moleküle) wurde in Wasser gelöst, mit genau der äquivalenten Menge wässriger Sodalösung vermischt und die Lösung mit Dichloraceton (1 Molekül) versetzt. Nach 24 Stunden ward angesäuert und mit Aether extrahirt. Dieser hinterlässt beim

Verdunsten weisse Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol leicht rein erhalten werden. Die Zusammensetzung derselben ist $C_3H_6N_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden	
C	35.29	35.54	35.22 pCt.
H	5.88	6.16	6.28 »
N	27.45	27.24	»

Es sind also 2 Atome Stickstoff in das Acetonmolekül eingetreten, und die Bildung des neuen Körpers wird am einfachsten durch die Formel:



ausgedrückt.

Die Substanz, welche wir als »Acetoximsäure« bezeichnen wollen, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und lauwarmem Wasser leicht löslich ist. Sie krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen, kleinen Prismen, aus Wasser in sehr charakteristischer Weise in kleinen, blumenkohlartigen Warzen. Sie schmilzt bei 153°C . und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Sie ist eine Säure und wird von Alkalien augenblicklich und zwar farblos gelöst. (Die Alkalilösungen der Nitrosoacetone sind bekanntlich intensiv gelb.)

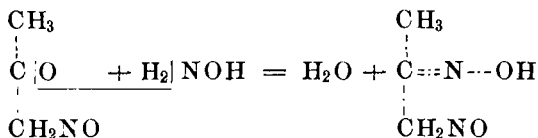
Das Silbersalz, aus der in wenig Ammoniak gelösten Säure mit Silbernitrat gefällt, ist ein in Wasser etwas löslicher Niederschlag, der, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, die Formel $C_3H_5AgN_2O_2$ hat:

	Berechnet	Gefunden
Ag	51.67	51.67 pCt.

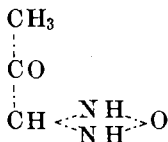
Wird Acetoximsäure mit concentrirter Salzsäure gekocht, so zersetzt sie sich unter reichlicher Bildung von salzsaurem Hydroxylamin. Zugleich entsteht eine organische Substanz, die wir noch nicht untersucht haben.

Bildung der Acetoximsäure aus Nitrosoaceton.

Behandelt man eine wässrige Lösung von Nitrosoaceton in der oben angegebenen Weise mit Hydroxylamin, so wird es binnen 24 Stunden glatt in Acetoximsäure übergeführt, die mit der zuvor beschriebenen in allen Eigenschaften übereinstimmt. Diesen Vorgang kann man durch die Gleichung ausdrücken:



und er scheint fast dafür zu sprechen, dass der Stickstoff im sogenannten Nitrosoacetone ebenfalls als Oximidgruppe vorhanden ist. Allein ehe die Constitution der Acetoximsäure genau erforscht ist, kann jedenfalls ein derartiger Schluss noch nicht gezogen werden. Denn für die Säure sind ausser der oben aufgestellten noch andere Formeln, wie z. B.:



denkbar.

Das Thema, welches wir durch diese vorläufige Mittheilung kurz zu kennzeichnen wünschten, ladet nach verschiedenen Richtungen zur weiteren Ausarbeitung ein, einerseits in Rücksicht auf die Frage nach der Constitution der Nitrosoacetone und Ketine, andererseits bezüglich der Einführung des Hydroxylaminrestes in andere, namentlich die einfachsten Acetone und Aldehyde. Wir beabsichtigen hierüber weitere Versuche anzustellen, und können schon heute mittheilen, dass gewöhnliches Aceton durch Hydroxylamin glatt in einen schön krystallisirten, destillirbaren, stickstoffhaltigen Körper übergeführt wird.

Zürich, Mai 1882.

239. N. W. Sokoloff: Ein neuer Apparat für Gasanalyse.

(Eingegangen am 25. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Einige Mängel am Doyer'schen Apparate haben mich veranlasst, einen neuen zu erfinden, welcher durch die Einfachheit der Konstruktion einem Anfänger die Möglichkeit giebt zu operiren und doch in seiner Sicherheit den besten anderen nicht nachsteht.

Die beigelegte Abbildung zeigt, dass im Ganzen der Apparat dem Bunsen'schen Eudiometer ähnlich ist, nur hat es zwei Gasleitungsrohre *K* und *N*. Das Gasleitungsrohr *K* fängt von oben an, biegt sich parallel mit dem Eudiometer nach unten, bildet einen geraden Winkel, läuft horizontal und biegt sich nach oben. Der wieder nach oben laufende Theil muss wenigstens 8.5" haben, mit einer Oeffnung