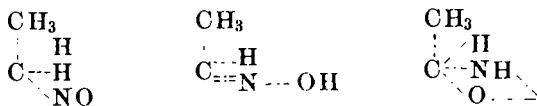


langsamer mit Hydroxylamin verbinden als die der Fettreihe, zeigt das Bittermandelöl in seinem Verhalten gegen Hydroxylamin keinerlei Verschiedenheit von den Aldehyden der Essigsäure-Reihe.

Was die Constitution der Aldoxime, speziell des Aethylaldoxims anbelangt, so sind die drei Formeln



möglich, doch kann im Augenblicke zwischen ihnen kein Entscheid getroffen werden; immerhin macht der Umstand, dass die Verbindung mit Chloracetyl lebhaft reagirt, die erste Formel weniger wahrscheinlich. Ich hoffe, eine Entscheidung durch das Studium dieser Verbindungen erreichen zu können; auch beabsichtige ich, das noch fehlende erste Glied der Reihe, das Methyladoxim  $\text{CH}_3\text{NO}$ , darzustellen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

#### 510. F. P. Treadwell und B. Westenberger: Zur Kenntniss der Nitrosoketone.

(Eingegangen am 15. November.)

In Fortsetzung der Versuche über die »Ketone«, mit welchen der Eine von uns sich beschäftigt, haben wir einige neue Beobachtungen über die Muttersubstanzen jener Basen, die Nitrosoacetone, gemacht, welche wir kurz mittheilen möchten.

##### I. Eine neue Bildungsweise der Acetoximsäure.

Beschäftigt mit der Darstellung von Nitrosoaceton, liessen wir eine kalische Lösung von Acetessigester und Natriumnitrit, nachdem sie mit Schwefelsäure angesäuert war, aus Versehen eine Woche lang stehen. Bei dem Extrahiren mit Aether erhielten wir unerwarteter Weise, statt des Nitrosoacetons, einen Körper, der sich in allen seinen Eigenschaften von diesem unterschied. Eine nähere Untersuchung zeigte, dass wir es mit der Verbindung  $\text{CH}_3\text{---C(NHO)---CH(NHO)}$  zu thun hatten, welche V. Meyer und Janny<sup>1)</sup> aus Bichloraceton und Hydroxylamin erhalten und Acetoximsäure genannt haben, und welche nach den gleichen Autoren auch aus Nitrosoaceton und Hydroxylamin entsteht.

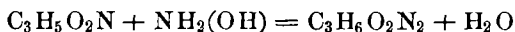
Der Körper hatte den Schmelzpunkt  $153^{\circ}\text{C}$ ., löste sich farblos in Alkalien auf, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1166, 1324.

Alkohol und Aether. Diesen von V. Meyer und Janny angegebenen Eigenschaften können wir noch die neue hinzufügen, dass die Substanz sich leicht in schönen, weissen Nadeln sublimiren lässt. Diese Fähigkeit konnten wir an einem Präparat von Acetoximsäure aus Bichloraceton bestätigen.

Die Entstehung der Acetoximsäure, unter diesen Umständen, erschien Anfangs räthselhaft, da die Bedingungen, abgesehen von dem längeren Stehenbleiben der sauren Lösung, ganz diejenigen sind, unter welchen sich sonst Nitrosoaceton bildet. Die Aufklärung brachte indessen eine noch unveröffentlichte, von Hrn. Prof. V. Meyer gemachte Beobachtung, nach welcher die Nitrosoketone durch starke Säuren unter Abspaltung eines Moleküls Hydroxylamin zersetzt werden.<sup>1)</sup>

Nimmt man an, dass ein Theil des Anfangs gebildeten Nitrosoacetons beim längeren Stehenlassen mit Schwefelsäure in dieser Weise gespalten worden sei, so könnte der unzersetzt gebliebene Antheil desselben mit dem entstandenen Hydroxylamin nach der Gleichung:



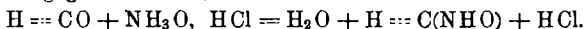
Nitrosoaceton Hydroxylamin Acetoximsäure

reagirt und Acetoximsäure gebildet haben.

Die Richtigkeit dieser Hypothese liess sich leicht beweisen; es war nur nöthig zu constatiren, dass Nitrosoaceton nicht bloss, wie V. Meyer und Janny gefunden, mit freiem Hydroxylamin, sondern auch mit dessen Salzen in stark saurer Lösung Acetoximsäure erzeugt. Dies ist nun in der That der Fall; denn als wir Nitrosoaceton und salzsaures Hydroxylamin in wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure über Nacht stehen liessen, gab die Flüssigkeit am anderen Tage an Aether reichliche Mengen reiner Acetoximsäure ab.<sup>2)</sup>

1) Ueber diese Zersetzung wird Hr. C. Schramm demnächst Näheres mittheilen. V. Meyer.

2) Die Beobachtung, dass Hydroxylamin auch in saurer Lösung auf den Ketonsauerstoff in derselben Weise wirkt, wie in alkalischer, ist in hohem Grade auffallend, und beweist in noch höherem Maasse als die früheren Beobachtungen, dass die Wirkungsweise des Hydroxylamins von der des Ammoniaks durchaus verschieden ist. Während Amidbildungen durch Ammoniak nur bewirkt werden können, wenn letzteres concentrirt und jedenfalls im freien Zustande angewandt wird, reagirt das Hydroxylamin nicht nur in äusserst starker Verdünnung, sondern auch dann, wenn es als Salz zur Einwirkung gebracht wird, auf die Ketone:



Es erinnert dies an die Anhydridbildungen in der Gruppe des Isatins und Carbostyrils, welche Baeyer als Lactam- und Lactimbildung bezeichnet.

V. Meyer.

## II. Nitrosoisobutylketon.

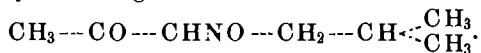
Zum Zwecke der Bereitung von Isobutylketin haben wir das noch unbekannte Nitrosoisobutylketon dargestellt.

27 g Isobutylacetessigeste wurden in eine Lösung von 8 g Kalihydrat und 300 ccm Wasser gebracht und so lange geschüttelt, bis vollkommene Lösung stattfand. Zu dieser Lösung kamen 10 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, und hierauf wurde die ganze Masse unter Abkühlung angesäuert und sogleich mit Aether ausgezogen. Der grösste Theil des Aethers wurde abdestillirt, und das rückständige Oel auf Uhrschaalen vertheilt und über Schwefelsäure gestellt; das Oel erstarrt dann nach einigen Tagen.

Die so erhaltenen Krystalle bilden weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 42° C., welche sich leicht sublimiren lassen.

In Alkohol und Aether lösen sie sich leicht, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, und sie können aus diesem umkrystallisirt werden. In Alkalien löst sich die Substanz, wie die homologen Nitrosoketone, mit intensiv gelber Farbe.

Die Analyse bestätigt die Formel:



Angewandt: 0.2395 g Substanz; gefunden: 0.5140 g Kohlensäure, 0.1937 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N
C	58.53	58.74 pCt.
H	8.98	9.09 »

Dieses Keton beabsichtigen wir weiter zu untersuchen und zunächst in ein Ketin zu verwandeln. Für heute möge nur noch die Bemerkung gestattet sein, dass, soweit bisher zu erkennen, die Schmelzpunkte der Nitrosoketone (abgesehen vom ersten Glied, das sich ja in seinen Eigenschaften auch sonst, als einziges primäres Nitrosoketon, von den höheren Homologen erheblich unterscheidet) mit steigendem Molekulargewicht abnehmen:

[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N	Schmelzpunkt 65° C.]
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N . . . . .	74° C.
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N . . . . .	54° C.
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N . . . . .	49.5° C.
C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N . . . . .	42° C.

Ganz analoge Beobachtungen hat V. Meyer bezüglich der Nitrolsäuren, Pseudonitrole u. s. w. gemacht.

Wahrscheinlich sind die höheren Nitrosoketone flüssig; wenigstens konnten wir das Nitrosoamylketon bis jetzt nicht fest erhalten.

Von Interesse wäre auch der Vergleich der, normales Propyl enthaltenden Verbindung  $C_6H_{11}O_2N$  mit der Isopropylverbindung; wir beabsichtigen dasselbe darzustellen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

### 511. Victor Meyer: Ueber salzsaures Hydroxylamin.

(Eingegangen am 15. November.)

Kleine Mengen chemisch reinen salzsauren Hydroxylamins sind leicht darstellbar. Die Methode von von Dumreicher — Reduktion von Salpeteräther mit Zinnchlorür — liefert im Kleinen durchgeführt, sogleich ein reines, salmiakfreies Produkt. Anders wenn man im Grossen arbeitet. Will man nur einige hundert Gramme Hydroxylaminsalz darstellen, so ist man genöthigt, Kilogramme von Zinn mit Schwefelwasserstoff auszufällen, kaum zu bewältigende Schlammmassen von Schwefelzinn zu filtriren und auszuwaschen, und schliesslich salzsaure Filtrate, deren Volumen leicht auf hundert Liter ansteigt, zu verdampfen. Wie mühsam und zeitraubend dies in einem Unterrichtslaboratorium bei mangelndem Platze ist, lässt sich leicht ermassen, ebenso dass das schliesslich erhaltene Produkt unrein, zum mindesten durch Eisenchlorid stark gelb gefärbt sein wird. Ich habe es aber auch, beim Arbeiten im grösseren Maassstabe, stets salmiakhaltig bekommen und die Fabrik des Hrn. Dr. Schuchardt, welche das Präparat liefert, hat meines Wissens die gleiche Erfahrung gemacht.

Nun weiss Jeder, der die von Lossen u. A. beschriebenen Launen des salzsauren Hydroxylamins aus eigener Erfahrung kennt, wie schwer dieser Körper, wenn nicht rein, aufzubewahren ist. Ein chemisch reines Präparat habe ich länger als 5 Jahre völlig unzeretzt aufbewahrt und glaube, dass es sich überhaupt nie zersetzt haben würde. Ein andres, das bei der Analyse den richtigen Chlorgehalt ergeben hatte, aber nach seinem Aussehen doch nicht absolut chemisch rein war, fand ich nach längerer Zeit total in Salmiak verwandelt.

Nach meinen Erfahrungen thut ein Gehalt an Salmiak der Haltbarkeit des Präparates keinen Eintrag, während ein solcher von Eisenchlorid oder gar freier Salzsäure dieselbe auf's äusserste beeinträchtigt. Da nun die Entfernung des Salmiaks nur mit Platinchlorid möglich, und daher bei grösseren Mengen kostspielig ist, da