

chlorid und Natracetessigäther dargestellt; hauptsächlich um daraus durch Verseifung das einfachere Doppelketon mit der Formel



zu erhalten.

Der Cinnamylacetessigäther schmilzt gegen  $40^\circ$  und lässt sich aus Lignoïn sehr leicht in schwach gelben Krystallkörnern gewinnen. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird er ebenfalls unter Kohlensäureentwicklung verseift.

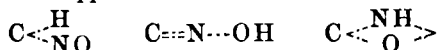
Die Analyse des Produktes ergab folgende Zahlen:

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}::\text{CH---CO}$	$\text{CH}_3\text{---CO} \rightarrow \text{C} \left\langle \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$	
C	69.23	68.70 pCt.
H	6.15	6.11 »

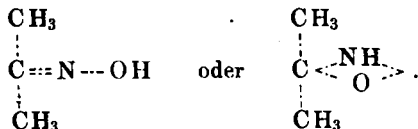
### 35. Victor Meyer: Ueber die Isonitrosoverbindungen.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Bezüglich der Constitution der Isonitrosoverbindungen, in welchen man a priori die Gruppen



annehmen konnte, haben kürzlich Ceresole und ich<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass die erstere Formel unzulässig ist<sup>2)</sup>. Eine Entscheidung zwischen den beiden letzten Formeln haben nunmehr Versuche gebracht, die Hr. Janny in meinem Laboratorium angestellt hat, und über welche derselbe eingehender berichten wird (vgl. die folgende Abhandlung). Das von Janny und mir beschriebene Acetoxim<sup>3)</sup>, seiner Constitution nach ein Isonitrosopropan, konnte nach dem Obigen die eine der beiden folgenden Formeln haben:



Von diesen hat sich die erste als richtig erwiesen:

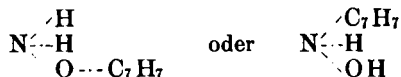
Das Acetoxim zerfällt mit Säuren glatt in Aceton und Hydroxylamin, und ebenso liefert der von Janny erhaltene Benzyläther

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 3067.

<sup>2)</sup> Für die aromatischen Isonitrosokörper ist gleichzeitig mit uns S. Gabriel zum gleichen Resultate gelangt (diese Berichte XV, 3057).

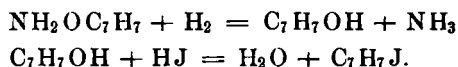
<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1324.

desselben, das Benzylacetoxim, mit Säuren Aceton und ein Benzylhydroxylamin. Je nachdem nun die erste oder zweite Formel die richtige ist, musste dieser Base die Formel

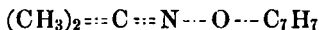


zukommen.

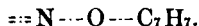
Dies liess sich durch einen Reduktionsversuch entscheiden. Eine Base der ersten Formel muss, reducirt, Ammoniak und Benzylalkohol, eine solche der zweiten Formel aber Benzylamin geben. Wird nun das Janny'sche Benzylhydroxylamin mit Jodwasserstoff gekocht, so entsteht in der That Ammoniak und Jodbenzyl:



Benzylamin aber wird nicht gebildet, und ein Controlversuch mit dieser Base lehrte, dass sie beim Kochen mit Jodwasserstoff nicht verändert wird. Es ist daher das Benzylacetoxim durch die Formel



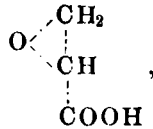
auszudrücken und demnach in den Isonitrosokörpern die Oximidgruppe  $\text{N} \cdots \text{OH}$  anzunehmen. Mit diesen Schlüssen in voller Uebereinstimmung steht die durch Versuche des Hrn. Ceresole festgestellte Thatsache, dass auch der Benzyläther des Isonitrosoacetons durch rauchende Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte unter Abspaltung von Jodbenzyl zersetzt wird. Merkwürdig ist die Beständigkeit der Gruppe



Weder kochende Alkalien noch Säuren, noch auch Zinn und Salzsäure vermögen sie zu verseifen oder zu reduciren. Nur Jodwasserstoff reducirt sie glatt. —

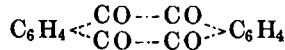
Die Bildung der Isonitrosokörper aus Hydroxylamin und CO-Verbindungen wird sich, wie ich glaube, in vielen Fällen mit Vortheil zur Entscheidung von Constitutionsfragen benutzen lassen, zumal wird man mit ihrer Hülfe bestimmen können, ob in Körpern, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff bestehen, letzterer als Carbonyl oder in äthylenoxydartiger Weise gebunden sei. Soweit bekannt, verbinden sich alle einfachen Acetone und Aldehyde glatt mit Hydroxylamin, das Aethylenoxyd aber nicht. Dass dies allgemeiner für Körper vom Typus des Aethylenoxyds gilt, zeigt folgende Thatsache: Lävulinsäure, Brenztraubensäure u. s. w. werden durch Hydroxylamin glatt in Isonitrosäuren verwandelt;

dagegen giebt, nach Versuchen von Hrn. stud. Ad. Müller, die der Brenztraubensäure isomere Glycidsäure:

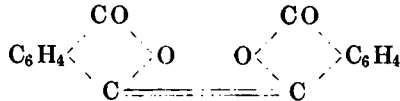


von deren Kaliumsalz mir durch die Güte des Hrn. P. Melikoff in Odessa ein schönes Präparat zur Verfügung gestellt wurde, mit der Base keine analoge Reaction. Es scheint daher in der That allgemein ein derartiger Unterschied zu bestehen, und Versuche der HHrn. stud. Nägeli und Dr. Wittenberg, welche eine grössere Anzahl verschiedenartig constituirter Verbindungen umfassen (Allylaceton, Mesityloxyd, Phoron, Suberon, Campher, Benzoin, Benzil, ferner aber auch Borneol, Menthol, Benzylalkohol, Benzyläther u. s. w.) sind bestimmt. weiteres experimentelles Material für Entscheidung der berührten Frage zu sammeln. Bis jetzt hat sich die angedeutete Regel bei diesen Versuchen immer bestätigt.

So wäre z. B. behufs Feststellung der Constitution des Diphtalyls, dessen Formel

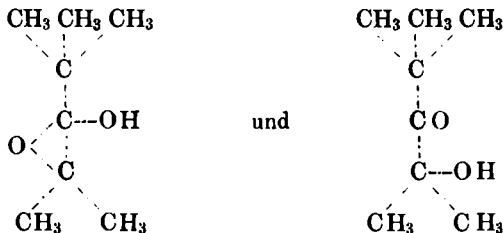


Gräbe <sup>1)</sup> neuerdings in Zweifel gezogen hat, die Hydroxylaminreaction vielleicht nicht ohne Nutzen anzuwenden. Die von Gräbe in Betracht gezogene Formel



liesse einen anderen Verlauf derselben erwarten, als die obige.

Vor Kurzem hat ferner Butlerow <sup>2)</sup> eine Substanz  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$  beschrieben, welche er Oxooctenol nennt, und bezüglich deren Constitution er zwischen den Formeln



<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1673.

<sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1882, 755.

schwankt. Auch hier liesse sich wahrscheinlich mit Hilfe der Einwirkung von Hydroxylamin die Entscheidung leicht herbeiführen.

Ist die erste Formel richtig, so sollte der Körper auf Hydroxylamin nicht reagiren; die zweite aber lässt die Bildung eines stickstoffhaltigen Körpers voraussehen.

Zürich, Januar 1883.

### 36. Alois Janny: Ueber die Acetoxime.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Nachdem ich kürzlich eine Anzahl von Repräsentanten der Acetoxime beschrieben habe<sup>1)</sup>, bleibt noch übrig, mitzutheilen, was ich bei der Untersuchung der Reaktionen und der Struktur der Körperklasse zu finden Gelegenheit hatte. Alle hierher gehörigen Versuche wurden mit dem einfachsten Gliede der Reihe, dem Dimethylacetoxim durchgeführt, und ich lasse dieselben nachstehend in chronologischer Reihe folgen.

#### Spaltung des Acetoxims mit Säuren.

Schon mehrmals hob ich hervor, dass die Acetoxime beim Kochen mit Säuren Hydroxylamin geben; diese Reaktion wurde einer näheren Prüfung unterworfen. 0.5 gr. Acetoxim, das mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Salzsäure übergossen war und sich darin zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst hatte, wurde am Rückflusskühler circa 5 Minuten lang gekocht; nach dieser Zeit enthielt die Lösung reichliche Mengen von Hydroxylamin. Sie wurde nun mit viel Wasser verdünnt und einer Destillation unterworfen; die ersten Antheile des Destillates, die von mitgerissener Salzsäure sauer reagirten, wurden nochmals destillirt und das nun Uebergehende in kleineren Portionen aufgefangen.

Die ersten Theile dieses zweiten Destillates schieden beim Ueber-sättigen mit Pottasche ein leichtes Oel ab, das abgehoben, getrocknet und rektificirt wurde. Es ging zwischen 58 und 59° C. über und besass den charakteristischen Geruch des Acetons; mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit erstarrte es vollkommen zu einer farblosen, durchsichtigen Krystallmasse; demnach war es Aceton.

Die wässerige salzsaure Lösung, die den Rückstand der ersten Destillation bildete, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft; es blieb kein organischer Körper übrig; alles löste sich in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1324, 2778.