

die zweiwerthige Oximidgruppe  $\text{::N}^{\cdot\cdot}\text{---O---H}$  vor, und es ist somit die Existenz der Oximidgruppe als hydroxylhaltiger Complex als bewiesen zu betrachten.

Weiter lässt sich aus diesem Beweise folgern, dass Acetoxim

die Constitution  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}::\text{N---OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  hat, und ferner wird dadurch die An-

nahme einer Hydroxylgruppe im Hydroxylamin in hohem Maasse wahrscheinlich gemacht.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

### 37. C. Schramm: Zur Kenntniss der Isonitrosoketone.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Beim Studium der Isonitrosoverbindungen der Acetone hat Hr. Professor V. Meyer die Beobachtung gemacht, dass dieselben beim Kochen mit concentrirter Salzsäure eine Flüssigkeit geben, welche alle Reaktionen des Hydroxylamins zeigt. Er hatte die Freundlichkeit, mir die Reaction zur näheren Untersuchung zu überlassen. Nachfolgend theile ich meine bisherigen Resultate mit.

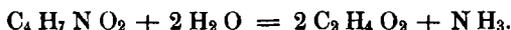
Isonitrosomethylacetone,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNO} \cdot \text{CH}_3$ , wurde mit concentrirter Salzsäure gekocht und die Lösung auf dem Wasserbade zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, bei weniger starkem Eindampfen schieden sich weisse Nadeln ab, welche die bekannten Hydroxylaminreaktionen zeigten. Eine Analyse bestätigte, dass salzsaures Hydroxylamin vorlag. Die Krystalle wurden in wenig heissem Alkohol gelöst, mit wasserfreiem Aether ausgefällt und gewaschen, dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Berechnet für salzsaures Hydroxylamin	Gefunden
Cl 51.01	50.90 pCt.

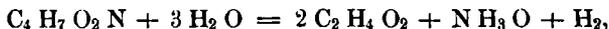
Zugleich bildet sich bei der Reaction Essigsäure. Das Isonitrosoketon wurde mit Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, dann die Lösung mit viel Wasser verdünnt und zur Hälfte abdestillirt, das Destillat ward mit Barytwasser alkalisch gemacht, eingedampft, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt, abfiltrirt und das im Filtrat befindliche Baryumacetat mehrmals umkrystallisirt.

Berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Ba 50.18	50.09 pCt.

Sonach entsteht aus Isonitrosomethylaceton beim Kochen mit starker Salzsäure Hydroxylamin und Essigsäure. Die Erklärung dieses Vorgangs bietet Schwierigkeiten, zumal wenn man bedenkt, dass Gutknecht beim Erhitzen des gleichen Ketons mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 140<sup>o</sup> glatt Essigsäure und Ammoniak erhielt nach der Gleichung:



Eine ähnliche Gleichung, für die von mir beobachtete Zersetzung aufgestellt, würde lauten:

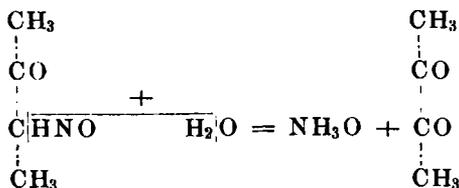


und ist daher, wegen des übrig bleibenden Wasserstoffs (H<sub>2</sub>) unwahrscheinlich. Dennoch habe ich einige Versuche zu ihrer Prüfung angestellt. Zunächst versuchte ich, ob bei der Reaktion irgend ein Gas auftritt, überzeugte mich aber des Bestimmtesten vom Gegentheil. — Es war dann an die Möglichkeit zu denken, dass neben der Essigsäure noch Aldehyd entstände nach der Gleichung



Allein es wird bei der Reaktion keine Spur von Aldehyd gebildet. Ebenso wenig entsteht Alkohol. Es war endlich noch denkbar, dass der nach der ersteren Gleichung angenommene Wasserstoff zwar nicht frei auftritt, wohl aber einen Theil des Ketons zu Ketin reducirt; aber es konnten bei der Reaktion keine nennenswerthen Mengen eines basischen Körpers gefunden werden. — Zu bemerken ist noch, dass auch verdünnte Schwefelsäure die Spaltung des Ketons unter Hydroxylaminbildung bewirkt.

Nach dem Mitgetheilten wird man für die Zersetzung des Nitrosoketons durch Säuren unter den von mir eingehaltenen Bedingungen etwa folgende Annahme machen können: Das Isonitrosoketon zerfällt zunächst nach der Gleichung:



Das so primär gebildete Diacetyl wird aber nicht als solches erhalten, sondern ist, wie wir durch Wislicenus und Ponomareff<sup>1)</sup> wissen, unbeständig; statt seiner erhielten diese Forscher, welche es aus Jodacetyl und Silber zu gewinnen versuchten, bekanntlich Essigsäure, deren Anhydrid und einen stechend riechenden flüchtigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 525.

Körper, der sich nach einiger Zeit unter Abscheidung einer braunen humusartigen Substanz zersetzt; dem analog erhielt ich, in wässriger Lösung arbeitend, Essigsäure. Dass auch hier flüchtige, undefinirbare Nebenprodukte entstehen, erkennt man, wenn man die bei der Zersetzung des Nitrosoketons durch Salzsäure entstehende salzsaure Lösung der Destillation unterwirft. Das vollkommen farblose Destillat nimmt dann auf Zusatz von Alkalien eine tief braune Farbe an.

Bezüglich der, trotz alledem noch einigermaassen räthselhaften Zersetzung des Nitrosoketons durch Säuren muss ich noch bemerken, dass das Hydroxylamin zwar in grosser, die Essigsäure indessen in einer der Theorie bei weitem nicht entsprechenden Menge auftritt, so dass wohl noch andere, schwer fassbare Reaktionen neben der genannten Umsetzung stattfinden müssen. Ich hoffe diese durch das Studium der Einwirkung von Säuren auf das niedere Homologe, das Isonitrosoaceton selbst, aufzuklären.

Was die Menge des aus dem Isonitrosoketon beim Kochen mit Salzsäure entstehenden Hydroxylamins betrifft, so ist dieselbe etwas kleiner als die theoretische, d. h. auf ein Molekül Keton erhielt ich nur annähernd ein Molekül Hydroxylamin; bei einem quantitativen Versuch erhielt ich aus 0.253 g Keton 0.141 g  $\text{NH}_3\text{O}\cdot\text{HCl}$ , entsprechend 81 pCt. der Theorie.

Das Deficit an Hydroxylamin erklärt sich durch die Entstehung von:

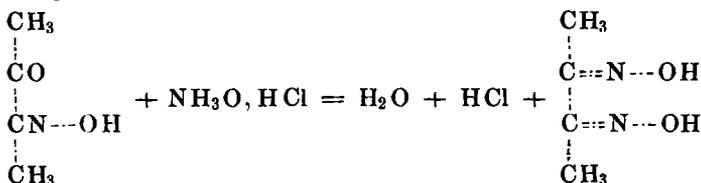
#### Aethylmethylacetoximsäure.

Ausser Hydroxylamin und Essigsäure entsteht bei der Spaltung des Nitrosoketons noch ein fassbares Nebenprodukt in kleiner Menge. Dasselbe lässt sich der salzsauren Lösung durch Aether entziehen, bildet farblose, kleine, in Wasser sehr schwer lösliche Krystalle und sublimirt bei ca.  $215^\circ$ . Es schmilzt nur beim rapiden Erhitzen über freier Flamme. Dieser Körper ist nichts anderes als das nächst höhere Homologe der von V. Meyer und Janny aufgefundenen Dimethylacetoximsäure<sup>1)</sup>,  $\text{CH}_3\text{---CHNO---CH}_2\text{NO}$ , also die Aethylmethylacetoximsäure,  $\text{CH}_3\text{---CHNO---CHNO---CH}_3$ , welche sich durch die Einwirkung eines kleinen Theils bereits gebildeten Hydro-

<sup>1)</sup> Diese Substanz, welche Janny und ich aus Acetonderivaten erhielten, haben wir Acetoximsäure genannt. Da aber jedes Aceton eine entsprechende Acetoximsäure liefert, erscheint es passend, die Nomenklatur so zu wählen, dass die Säure nach dem ihr zu Grunde liegenden Keton benannt wird. Die Acetoximsäure, als Derivat des Dimethylketons, muss dann Dimethylacetoximsäure, ihre Homologen müssen Aethylmethylacetoximsäure, Dimethylacetoximsäure u. s. w. genannt werden.

V. Meyer.

xylamins auf noch unzersetztes Nitrosoketon bildet, nach der Gleichung<sup>1)</sup>:



Da sie bei dieser Reaktion nur in kleiner Menge entsteht, bereitete ich mir ein grösseres Quantum derselben, indem ich eine wässrige Lösung des Nitrosoketons mit salzsaurem Hydroxylamin versetzte. Bald krystallisirte die neue Säure in weissen, glänzenden, spiessigen Krystallen, die, ohne weiteres abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, die reine Substanz darstellen. Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen:

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
N    24.13	23.88 pCt.

Diese Säure ist durchaus identisch mit dem oben erwähnten Nebenprodukt.

Ich beabsichtige, nach dem letztgenannten, sehr bequemen Verfahren die homologen Acetoximsäuren darzustellen und einer Untersuchung zu unterwerfen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

### 38. C. Schramm: Ueber die Acetoximsäuren.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Durch Behandlung von Isonitrosoäthylaceton und Isonitrosobenzylaceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , mit Hydroxylamin erhielt ich zwei weitere Homologe der von V. Meyer und A. Janny<sup>2)</sup> beschriebenen Acetoximsäure, während in der vorigen Abhandlung das nächste Homologe derselben beschrieben ist.

Isonitrosoäthylaceton wurde in siedendem Wasser gelöst und ein Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin, in Wasser gelöst, zugesetzt. Sogleich schieden sich kleine, weisse Krystallnadeln ab, welche abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wurden, bis das Filtrat nicht mehr auf Salzsäure reagirte. Ueber Schwefelsäure oder auf dem

<sup>1)</sup> Vergl. Treadwell und Westenberger. Diese Berichte XV, 2786.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1166.