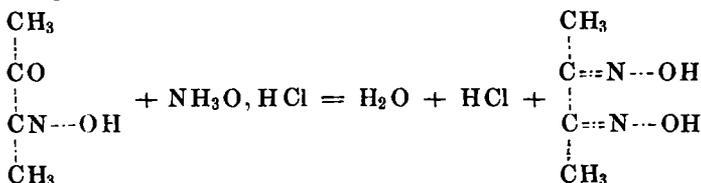


xylamins auf noch unzersetztes Nitrosoketon bildet, nach der Gleichung<sup>1)</sup>:



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.)

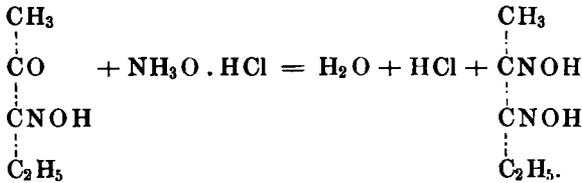
Durch Behandlung von Isonitrosoäthylaceton und Isonitrosobenzylaceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , mit Hydroxylamin erhielt ich zwei weitere Homologe der von V. Meyer und 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.

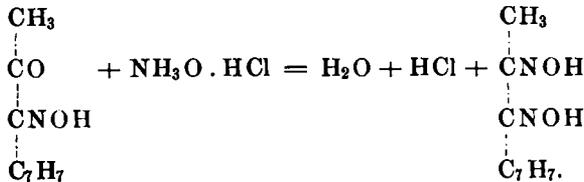
Wasserbade getrocknet sind sie rein. Sie schmelzen unter Gelbfärbung bei 170° und stellen die Methylpropylacetoximsäure dar.



Analyse:

	Berechnet	Gefunden
N	21.54	21.06 pCt.

Isonitrosobenzylaceton wurde, da es in Wasser schwer löslich ist, in heissem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat im Ueberschuss versetzt. Auf Zusatz von Wasser entstand eine milchige Trübung und es schieden sich bei längerem Stehen kleine, weisse Nadeln von Methylbenzylacetoximsäure ab, welche bei 180—181° schmelzen.

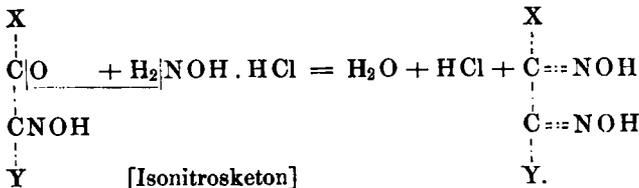


Analyse:

	Berechnet	Gefunden
N	14.59	14.43 pCt.

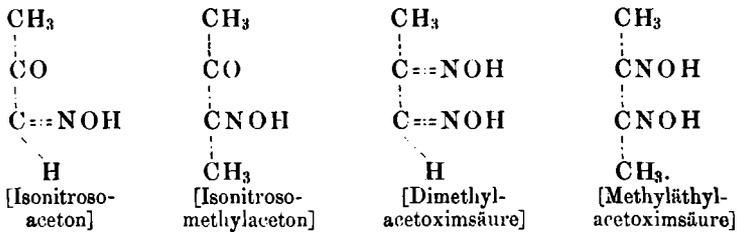
Die Acetoximsäuren sublimiren unterhalb ihres Schmelzpunktes in schönen, weissen Nadeln unter unbedeutender Zersetzung. Die höhermolekularen sind fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

Sehr bemerkenswerth ist erstens ihre Entstehung, zweitens ihre Indifferenz gegen Basen. Was ihre Bildung anbelangt, so wurde schon darauf hingewiesen, dass sie nicht nur durch freies Hydroxylamin, sondern auch durch dessen salzsaures Salz gebildet werden nach der Gleichung:

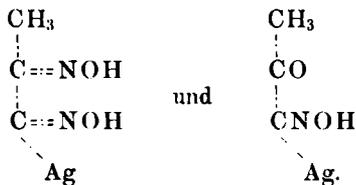


Diese Fähigkeit auch mit Hydroxylaminsalz unter Freiwerden der Salzsäure zu reagiren, kommt nur den Isonitrosoketonen zu, nicht aber den gewöhnlichen Ketonen (Janny).

Was das Verhalten der höher molecularen Acetoximsäuren gegen Basen betrifft, so ist zu bemerken, dass sie nur in ganz concentrirter Kalilauge löslich sind, sehr schwierig aber in Ammoniak, während das erste Glied doch eine entschiedene Säure ist. Auffallend ist ferner, dass die höhermolekularen Acetoximsäuren und Isonitrosoketone keine Silbersalze geben, wohl aber die ersten Glieder beider Reihen, die Dimethylacetoximsäure und das Isonitrosoacetone. Ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen und ihren Homologen besteht darin, dass in ihnen noch ein Wasserstoffatom am Kohlenstoff neben der Oximido-gruppe substituierbar ist, während in den höheren Gliedern an dieser Stelle ein Kohlenwasserstoffrest steht.



Da nun die Dimethylacetoximsäure ein Salz mit einem Atom Silber bildet, ihre Homologen aber nicht, so muss man annehmen, dass der Wasserstoff der Oximidogruppe sich in diesen Körpern nicht durch Silber substituiren lässt, sondern dass das Silber sich in den erwähnten Körpern an den Kohlenstoff anlagert. Die Silbersalze der Dimethylacetoximsäure und des Isonitrosoacetone sind demgemäss zu formuliren.



Die Unfähigkeit der höheren Homologen, Silbersalze zu bilden, ergibt sich daraus von selbst. Da indessen alle Nitrosoketone sich mit Alkalien zu Salzen verbinden, so stellt sich die interessante Thatsache heraus, dass sich bei der Salzbildung das Silber durchaus verschieden von den Alkalimetallen verhält. Es erinnert dies an die interessanten Mittheilungen Conrad's über die Constitution der Silbersalze, die sich von den Malonylharnstoffen ableiten. —

Noch auf eine auffallende Farbenercheinung sei kurz hingewiesen. Die Lösung der Acetoximsäure in Alkalien ist farblos, die aller Isonitrosoacetone intensiv gelb. Da beide die gleiche stickstoffhaltige Gruppe enthalten:



so folgt, dass diese Gelbfärbung nur durch die gleichzeitige Anwesenheit von Acetoncarbonyl und Oximid bedingt wird. 2 Oximidgruppen, ebenso wie eine Oximid- und eine Carboxylgruppe gemeinsam [Isonitrosopropionsäureäther, der ja auch alkalilöslich ist] vermögen diese Farbbildung nicht hervorzurufen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

### 39. C. W. Blomstrand: Ueber die Sauerstoffsäuren des Chlors.

(Eingegangen am 20. Januar: verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit längerer Zeit mit anderen Fragen bezüglich des Verbindungswerthes beschäftigt, wurde ich neuerdings (im Jahresb. der reinen Ch. III, S. 5 nach Bull. acad. belg. 39, 882) mit einer Abhandlung von Walter Spring bekannt, in welcher meine Ansichten über die Chlorsäuren einer experimentellen Kritik unterworfen werden, die ich nicht gern ganz unbeantwortet lassen wollte. Wenn auch allerdings verspätet, dürfte doch die Antwort, die Sache selbst betreffend, noch jetzt in keiner Weise zu spät erscheinen. Der Stand der Dinge ist im hauptsächlichlichen derselbe geblieben. Die wichtige Valenzfrage ist jedenfalls noch nicht entschieden und immer noch stehen die Meinungen schroff gegen einander. Die Wissenschaft kann auch fernerhin 'nur daran gewinnen, dass sie sich gegen einander brechen dürfen.

Um zwischen der Ansicht Kekulé's und der meinigen zu entscheiden, behandelt der Verfasser Chlorate und Hyperchlorate mit  $\text{PCl}_5$ , erhält aber nicht die Säurechloride, die nach meiner Auffassung entstehen sollten; ferner die Silbersalze mit Chlor, aber auch dann stimmen die Resultate damit nicht. Er schliesst also, dass »in den Säuren des Chlors die Chloratome identische Funktionen und Eigenschaften besitzen und demnach nicht mit Blomstrand angenommen werden kann, dass die verschiedene Natur der betreffenden Säuren von den verschiedenen Eigenthümlichkeiten der Chloratome herrühre. All-