Was die Stelle der NOH-Gruppe in dem von uns beschriebenen Isonitrosoketon anbelangt, so ist es offenbar, dass diese Gruppe mit dem dritten Kohlenstoffatome verbunden ist; in der That kann dieses Monoxim auch durch Einwirkung von Amylnitrit auf Methylonylketon erhalten werden. Im Hydrazoxim und im Hydrazon haftet daher die Hydrazingruppe an dem zweiten Kohlenstoffatome.

Hier sei bemerkt, dass, während die NOH-Gruppe, die im Dioxim und im Isonitrosoketon mit dem dritten Kohlenstoffatome verbunden ist, bei der Einwirkung von verdünnten Säuren unangegriffen bleibt, dieselbe aus dem Hydrazoxim, welches die Hydrazongruppe mit dem zweiten Kohlenstoffatome verbunden enthält, leicht eliminirt wird.

Wir sind mit der Einwirkung beschäftigt, welche Salpetersäure in oben angeführter Weise auf andere Ketone ausübt, um zu untersuchen, ob die Entstehung von Diketonen eine allgemeine ist.

Turin, Universitätslaboratorium.

Ueber die Constitution der Oxybehensäure (Ketobehensäure);

von

M. Fileti und G. Baldracco.

In einer Abhandlung über die Oxybehensäure berichtete der Eine von uns¹⁾, dass nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte, ob diesem Körper die Keton- oder die Anhydrosäureformel zukäme, dass aber die Widerstandsfähigkeit gegen Salzsäure und die Leichtigkeit, mit der aus ihm ein Oxim erhalten wird, vielmehr zu Gunsten der Ketonformel sprachen. Ferner wurde bemerkt, dass sich die Constitution dieses Körpers auf Grund stereochemischer Betrachtungen bestimmen liess. In der That sollte die Oxybehensäure, welche aus Chlorbrassidinsäure durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser und darauf folgende Abgabe von 1 Mol. Salzsäure entsteht,

¹⁾ Fileti, dies. Journ. [2] 48, 336. (1893.)

wenn sie eine Anhydrosäure ist, eine centriscch-symmetrische Configuration besitzen:

und identisch, nicht isomer mit derjenigen sein, welche aus Chlorerucasäure entstehen müsste:

Wenn aber die Oxybehensäure eine Ketonsäure ist, so wird dieselbe Verbindung entstehen, sei es dass man von Chlorbrassidinsäure oder von Chlorerucasäure ausgeht.

Wir haben nun Schwefelsäure auf Chlorerucasäure einwirken lassen, und eine Oxybehensäure erhalten, die mit der früher dargestellten identisch ist; man kann daher nicht mehr bezweifeln, dass dieser Körper eine Ketonsäure ist, und ihm der rationelle Name „Ketobehensäure“ zukommt, welchen schon Baruch¹⁾ angewendet hat.

5 Grm. Monochlorerucasäure werden in einem Kolben mit 150 Grm. käuflicher, concentrirter Schwefelsäure versetzt. Die Reaction geht in derselben Weise vor sich wie bei Monochlorbrassidinsäure, doch ist sie langsamer, man schüttelt von Zeit zu Zeit, giesst nach 5 oder 6 Stunden die braunrothe Lösung in viel Wasser und krystallisirt aus Alkohol die Säure, welche ganz weiss und flockig niedergeschlagen ist.

Man kann auch die Schwefelsäurelösung vor dem Eingiessen in Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmen, wobei sowohl die Ausbeute als die Reinheit der Säure unverändert bleibt. Wir erhielten 3,8 Grm. reines Produkt, während die Theorie 4,7 Grm. verlangt.

Die Monobromerucasäure giebt durch verlängerte Einwirkung von Schwefelsäure in der Kälte dieselbe Ketobehensäure; das erhaltene Produkt ist aber unrein und die Ausbeute nicht so gut.

Turin, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ber. 27, 176. (1894.)