

**15. Roland Scholl und Karl Landsteiner: Reduction der Pseudonitrole zu Ketoximen.**

(Eingeg. am 6. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

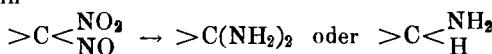
Die Constitution der durch ihre physikalischen Eigenschaften interessanten Pseudonitrole ist auch heute, 20 Jahre nach Entdeckung der Körperklasse durch V. Meyer, noch nicht völlig aufgeklärt. Während nämlich ihrer Bildung aus secundären Nitroparaffinen und salpetriger Säure durch die ursprüngliche Nitronitrosoformel  $>\text{C}<\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \end{matrix}$  am einfachsten entsprochen wird, lässt sich ihre Darstellung aus Ketoximen und Stickstofftetroxyd ebenso gut durch eine Formel erklären, wonach sie als die Salpeterester der Ketoxime  $>\text{C}:\text{NO} \cdot \text{NO}_2$  aufzufassen wären.

In der Absicht, einer Lösung dieser Frage näher zu kommen, haben wir Reductionsversuche am Propylpseudonitrol angestellt, deren Ergebniss, an sich zwar bemerkenswerth, doch zur Entscheidung obiger Frage keine brauchbare Handhabe geliefert hat. Um die bei der Reduction vielleicht entstehenden Ketoxime als solche zu fassen, haben wir mit alkalischen Mitteln, nämlich freiem Hydroxylamin oder Ammonium- bzw. Kaliumsulfhydrat gearbeitet. Bei sämmtlichen Versuchen wurde aus Propylpseudonitrol Acetoxim in guter Ausbeute erhalten.

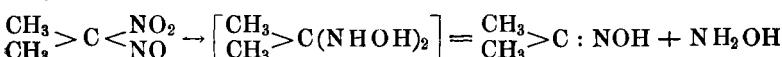
Bei oberflächlicher Betrachtung scheint dieser Uebergang eindeutig für die esterartige Constitution der Pseudonitrole zu sprechen:



während als Reductionsproduct eines Nitronitrosokörpers eher ein Di- oder Monamin



hätte erwartet werden sollen. Nachdem es aber in letzter Zeit mehrfach gelungen ist, sowohl Nitro- als auch Nitrosokörper in substituirte Hydroxylamine überzuführen, stehen wir nicht an, auch den Uebergang des Propylpseudonitrols in Acetoxim in diesem Sinne zu deuten:



durch die Annahme, dass der zunächst entstehende, aber nicht fassbare Zwischenkörper unter Verlust einer Molekel Hydroxylamin in Acetoxim übergeht, wie ja auch häufig an Stelle von Ammoniakderivaten mit entsprechender Constitution  $>\text{C}(\text{NH}_2)_2$  einfache, ammoniakärmere Körper  $>\text{C}:\text{NH}$  erhalten werden.

Wir bestehen auf dieser Annahme um so lieber, als es uns scheinen will, dass die Gesamtheit der Thatsachen heute mehr für die Nitronitrosoformel der Pseudonitrole spreche, eine Ansicht, zu welcher vor

Kurzem auch Behrend und Tryller<sup>1)</sup> gelangt sind und die in der folgenden Abhandlung des Hrn. Born näher begründet werden soll.

Während wir die neue Reaction nur an einem Beispiele, dem Propylpseudonitrol durchgearbeitet haben, ist sie, wie aus der folgenden Arbeit ersichtlich, auch am Diäthylpropylpseudonitrol geprüft und durchführbar befunden worden, so dass man sie wohl allgemeiner Anwendung fähig erachten darf.

Durch die Ueberführbarkeit der Pseudonitrole in die Ketoxime ist von den secundären Nitrokörpern zu den Ketonen eine neue Brücke geschlagen, die Angesichts der neueren Methoden zur Darstellung secundärer Nitroparaffine<sup>2)</sup> vielleicht bisweilen mit Erfolg beschritten werden kann.

#### Experimentelles.

##### 1. Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung auf Propylpseudonitrol.

3 g fein gepulverten Propylpseudonitrols, durch Erwärmen in 60 g gewöhnlichen Aethers gelöst, werden im Scheidetrichter mit 40 ccm 2 Norm.-Natronlauge unterschichtet, die selbst bei theoretischem Verlaufe der Reaction hinreichen, um alles gebildete Acetoxim dem Aether zu entziehen, und nun von einer 10 prozentigen wässrigen Lösung von salzaurem Hydroxylamin so lange zugegeben, bis beim Schütteln völlige Entfärbung der blauen Pseudonitrollösung eingetreten ist. Es werden 17 ccm (= 1.7 g NH<sub>2</sub>OH · HCl) verbraucht.

Die obere ätherische Schicht hinterlässt nach dem Trocknen und Abtreiben des Lösungsmittels nur eine Spur krystallinischer Substanz (Acetoxim). Es wird die untere alkalische wässrige Lösung zunächst mit Kohlensäure, dann zum Aussalzen gebildeten Acetoxims mit calcinirter Soda gesättigt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, und der Aether, zur Vermeidung grösserer Verluste an dem sehr flüchtigen Acetoxim, am Glasperlenaufsatz auf dem Wasserbade abgetrieben. Der beim Abkühlen krystallinisch erstarrende, nach Acetoxim riechende flüchtige Rückstand wird, von noch anhaftendem Aether durch kurzes Liegen auf Thon befreit, in kleinem Präparatengläschen, das zwischen Watte einige Chlorcalcium-Stückchen enthält und so als Exsiccator dient, getrocknet. Er wiegt 0.5 g, zeigt den Schmelzp. 58—59° und giebt bei der Verbrennung folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für Acetoxim, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO.

Procente: C 49.3, H 9.6.

Gef.      »      » 49.0, » 10.0.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 283, 212.

<sup>2)</sup> Bewad, diese Berichte 26, 129; Konowalow, diese Berichte 28, 1852.

## 2. Einwirkung von Kaliumsulhydrat auf Propylpseudo-nitrol.

Durch Vorversuche wurde festgestellt: Die blaue Farbe einer ätherischen Lösung von Propylpseudonitrol wird durch Einleiten trocknen Schwefelwasserstoffs nicht verändert; nach Zusatz von wenig Wasser tritt bei weiterem Einleiten langsam unter Schwefelabscheidung Entfärbung ein, sofort bei Zusatz eines Tropfens Ammoniak oder Alkalilauge.

Die Reduction im Hauptversuche wird mit einer Lösung von Kaliumsulhydrat von bekanntem Gehalte (wässrige 50 prozentige Kalilauge mit Schwefelwasserstoff gesättigt) ausgeführt, das Propylpseudonitrol wurde wieder in Aether gelöst, dem schlechtesten aller gebräuchlichen organischen Lösungsmittel für Schwefel.

Zu einer Lösung von 3 g Propylpseudonitrol in 60 g Aether wurden im Scheidetrichter 20 ccm Wasser und nun von der genannten Kaliumsulhydratlösung 4 ccm zugesetzt, wodurch beim Schütteln völlige Entfärbung bewirkt wurde. Die wässrige Schicht wird von ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt und 2 Mal ausgeäthert; diese Aetherauszüge werden mit der ätherischen Schicht vereinigt, und der mit Chlорcalcium getrocknete Aether bis auf wenige ccm am Glasperlenaufsatz abgetrieben. Nachdem von dem neuerdings ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und der Aether vollends verdampft ist, bleiben 1.3 g nahezu reines Acetoxim. Dieses wird zur Trennung von noch beigemengtem Schwefel in wenig Wasser aufgenommen, das wässrige Filtrat zur Aussalzung des Acetoxims mit geglähter Potasche gesättigt und erschöpfend (2 Mal) mit Aether ausgezogen. Nach dem Trocknen und Abtreiben des letzteren bleibt 1.0 g chemisch reines Acetoxim mit dem bekannten charakteristischen Geruche zurück, eine Ausbeute, die in Anbetracht der grossen Flüchtigkeit des Körpers, wodurch sich beim Arbeiten mit kleinen Mengen die Verluste steigern, befriedigend ist.

Zur weiteren Identificirung mit Acetoxim wurde unter Umgehung der Analyse ein Theil der Substanz nach bekannter Methode in Propylpseudonitrol zurückverwandelt, ein anderer in das von H. Goldschmidt<sup>1)</sup> beschriebene Phenylcyanatanlagerungsproduct übergeführt.

a) 0.5 g Substanz ergaben in 10 g Aether gelöst mit 0.45 g Stickstofftetroxyd<sup>2)</sup> 0.23 g d. i. 28 pCt. der theoretischen Ausbeute an Propylpseudonitrol vom Schmp. 78°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 3103.

<sup>2)</sup> In der Vorschrift (diese Berichte 21, 508) ist angegeben, dass man die Acetoxim und Stickstofftetroxyd enthaltende Aetherlösung bis nach Eintreten der intensiven Blaufärbung und Aufhören der Gasentwicklung stehen lassen solle. Diese Vorschrift ist einfacher so zu gestalten, dass man die ätherische Lösung 3 Stunden stehen lässt. Sie hat sich in dieser Form für alle später erfolgten Darstellungen von Pseudonitrolen bewährt.

b) 0.45 g Substanz gaben, in 4.5 g absoluten Aethers gelöst und mit 0.6 g Phenylisocyanat versetzt, nach dem Verdunsten des Aethers im trocknen Vacuum 0.8 g Carbanilidoacetoxim,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{NO}\cdot\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , das durch Umkristallisiren aus Benzol gereinigt, den von Goldschmidt angegebenen Schmp. 108° zeigte.

Zürich. Chem.-anal. Labor. des Eidg. Polytechnicums.

---

**16. Georg Born: Zur Kenntniss der Pseudonitrole und Di-alkyldinitromethane<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 4. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Die im Jahre 1875 von V. Meyer<sup>2)</sup> aufgefundenen Pseudonitrole sind von ihrem Entdecker als Nitronitrosokörper mit der Gruppe  $>\text{C}<\begin{matrix} \text{NO} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$  betrachtet worden. Ihre leichte und ziemlich glatt verlaufende Bildung aus den secundären Nitrosokörpern der Fettreihe durch Einwirkung von salpetriger Säure, ihre Unbeständigkeit und durch Oxydation bewirkbare Umwandlung in dialkylierte Dinitromethane,  $>\text{C}<\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ , waren wohl geeignet, die von dem Entdecker ihnen zugeschriebene Constitution als den einfachsten und besten Ausdruck der Thatsachen erscheinen zu lassen. Als dann im Jahre 1888 Roland Scholl<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime zu denselben Pseudonitrolen gelangt war, hat V. Meyer eine Auffassungsweise geltend gemacht, wonach sie als Salpetersäureester der Oxime  $>\text{C}:\text{N}(\text{O})\text{NO}_2$  zu betrachten waren<sup>4)</sup> und hat derselben «in Hinblick auf zahlreiche Erfahrungen, welche die Existenzfähigkeit von Verbindungen mit an Kohlenstoff gebundener Nitrosogruppe .NO überhaupt zweifelhaft machen», den Vorzug gegeben. Von anderer Seite wurde eine ähnliche Formulirung

$>\text{C}:\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{ONO} \end{array}$  in Vorschlag gebracht<sup>5)</sup>. Danach waren nunmehr die

durch Oxydation der Pseudonitrole entstehenden Dinitrokörper aufzufassen als Verbindungen mit der Gruppe  $>\text{C}:\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{ONO}_2 \end{array}$ , was

<sup>1)</sup> Auszug aus meiner Inaugural-Dissertation: »Ueber die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime«, Zürich 1895.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 175, 120; 180, 136.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 508. <sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 1294.

<sup>5)</sup> Scholl, Inaugural-Dissertation, Basel 1890, 17.

<sup>6)</sup> Scholl, diese Berichte 23, 3493.