

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 Umkrystallisiren 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 Dialkyldinitromethane ¹⁾.

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

Die im Jahre 1875 von V. Meyer ²⁾ aufgefundenen Pseudonitrole sind von ihrem Entdecker als Nitronitrosokörper mit der Gruppe $>\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ 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, $>\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$, 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 ³⁾ durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime zu denselben Pseudonitrolen gelangt war, hat V. Meyer eine Auffassungsweise geltend gemacht, wonach sie als Salpetersäureester der Oxime $>\text{C}:\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ zu betrachten waren ⁴⁾ und hat derselben in Hinblick auf zahlreiche Erfahrungen, welche die Existenzfähigkeit von Verbindungen mit an Kohlenstoff gebundener Nitrosogruppe $\cdot\text{NO}$ überhaupt zweifelhaft machten, den Vorzug gegeben. Von anderer Seite wurde eine ähnliche Formulierung

$>\text{C}:\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{ONO} \end{smallmatrix}$ in Vorschlag gebracht ⁵⁾. Danach waren nunmehr die

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

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

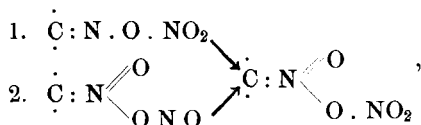
²⁾ Ann. d. Chem. **175**, 120; 180, 136.

³⁾ Diese Berichte **21**, 508. ⁴⁾ Diese Berichte **21**, 1294.

⁵⁾ Scholl, Inaugural-Dissertation, Basel 1890, 17.

⁶⁾ Scholl, diese Berichte **23**, 3493.

mit ihrer durch Reductionsmittel bewirkten Umwandlung in Oxime (Diphenyldinitromethan) bzw. in die entsprechenden Ketone (Dinitromethane der Fettreihe) in bester Uebereinstimmung stand. Während die beiden oximartigen Constitutionsformeln der Pseudonitrole die neue Formulierung der Oxydationsproducte in gleich leichter Weise gestatteten,



trug die zweite auch der Thatsache Rechnung, dass beim Behandeln des Propylpseudonitrols mit alkoholischem Natron kein Acetoxim (wie nach Formel 1 zu erwarten), sondern nur ölige Producte erhalten werden konnten. Wenn ich nun in Folgendem auf die alten V. Meyer'schen Formeln der Pseudonitrole und Dinitromethane zurückgekommen bin, so geschieht dies aus folgenden Gründen ¹⁾:

1. Die bisher angezweifelte Constitution des von A. v. Baeyer entdeckten Nitrosobenzols ist durch die neuen, eleganten Darstellungsweisen dieses Körpers, seine Reindarstellung und dadurch ermöglichte genaue Untersuchung durch E. Bamberger ²⁾ völlig einwandfrei als die eines wahren Nitrosokörpers von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}$ nachgewiesen.

2. Das Nitrosobenzol einerseits und die Pseudonitrole andererseits zeigen chemisch und namentlich physikalisch ein analoges Verhalten. Beide sind ausserordentlich reactionsfähig, beide sind in festem Zustande völlig farblos, geschmolzen oder in Lösung dagegen intensiv gefärbt, das Nitrosobenzol smaragdgrün, die Pseudonitrole blau, und beide haben einen scharfen, die Augen heftig zu Thränen reizenden Geruch.

3. Die Reducirbarkeit der Pseudonitrole durch freies Hydroxylamin oder Ammonium- bzw. Kaliumsulfhydrat und der Dinitromethanderivate durch Zinkstaub und Eisessig oder Zinn und Salzsäure zu den entsprechenden Ketoximen bzw. deren Spaltproducten, konnte bisher als Hauptstütze der oximartigen Constitutionsformeln dieser Körper betrachtet werden.

Durch die vor drei Jahren von E. Hoffmann und V. Meyer ausgeführte Reduction der Nitroparaffine zu alkylirten Hydroxylaminen ³⁾ und die von E. Bamberger ⁴⁾ und A. Wohl ⁵⁾ aufgefundenen,

¹⁾ Vergl. auch Behrend und Tryller, Ann. d. Chem. 183, 212 ff.

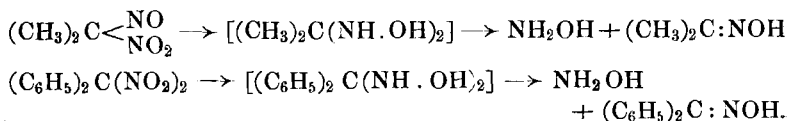
²⁾ Diese Berichte 26, 472, 482; 27, 1182, 1273, 1348.

³⁾ Diese Berichte 24, 3528.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1348; vergl. auch Willgerodt, diese Berichte 25, 992.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 1432.

leicht erfolgende Umwandlung des Nitrobenzols in Phenylhydroxylamin, welches von Bamberger auch aus Nitrosobenzol erhalten wurde¹⁾, ist auch die Frage nach dem inneren Verlauf oben genannter Reactionen in ein neues Stadium getreten. Im Lichte dieser Thatsachen lässt sich der Uebergang der Pseudonitrole und Dinitromethane in Ketoxime viel einfacher mit Hülfe der alten Formeln folgendermaassen erklären:



Alle diese Punkte scheinen mir geeignet, der Auffassung der Pseudonitrole im Sinne der alten V. Meyer'schen Formeln als wahrer Nitronitrosokörper und ihrer Oxydationsproducte als wahrer Dinitromethanderivate entschieden das Uebergewicht zu verleihen, namentlich wenn man bedenkt, dass die Bildung der Pseudonitrole auch aus den Oximen durch Stickstofftetroxyd der Formulirung nicht die geringsten Schwierigkeiten bietet.

Von den Pseudonitrolen waren bisher nur drei Glieder bekannt, nämlich die der Propan-, Butan- und eins der Pentanreihe. Es schien daher der Mühe werth, dieselben um einige Repräsentanten zu vermehren und zugleich bei der durch die Darstellung der höher molekularen Nitroparaffine begrenzten Anwendbarkeit der V. Meyer'schen Synthese die von R. Scholl aufgefundene Bereitungsweise durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime auf die Grenzen ihrer Brauchbarkeit zu prüfen.

Es wurden folgende Ketoxime auf diese Reaction hin untersucht: Methylpropylketoxim, Methylisopropylketoxim, Dipropylketoxim, Diisopropylketoxim, Methyl- α -äthylpropylketoxim, Methylhexylketoxim und Pinakolinoxim. Bei allen konnte die Entstehung der entsprechenden Pseudonitrole — und zwar mit einer einzigen Ausnahme durch Isolirung derselben — nachgewiesen werden, beim Pinakolinoxim freilich nur durch eine schwach blaue Farbe der erhaltenen Aetherlösung, während als Hauptproduct in diesem Falle das früher²⁾ beschriebene Pinakolinnitrimin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N}.\text{NO}_2) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$, entstand. Als Nebenproducte entstanden in allen Fällen Ammoniumnitrat in Spuren, rückgebildetes Keton und, ausgenommen wieder beim Pinakolinoxim, ein Gemisch von Oelen, welches nur beim symmetrischen Diäthylpropylpseudonitrol etwas eingehender untersucht wurde und welches wahrscheinlich ein Gemenge des entsprechenden Nitrimins und Dinitro-

¹⁾ Diese Berichte 27, 1348; vergl. auch Willgerodt, diese Berichte 25, 992.

²⁾ Scholl und Born, diese Berichte 28, 1361.

methanderivates darstellte. Die Bildung geringer Mengen von Ammoniumnitrat bei einer solchen, keineswegs glatt verlaufenden Reaction ist keine auffallende Erscheinung. Dasselbe gilt für die Rückbildung der Ketone aus den Oximen. Da die Spaltung der Ketoxime in Keton und Hydroxylamin bei den niederen Gliedern rascher und leichter vor sich geht, als bei den höheren, so wird umgekehrt die Ausbeute an Pseudonitrol mit steigendem Molekulargewicht wachsen, was auch thatsächlich der Fall ist.

Die Trennung der Pseudonitrole von dem Ammoniumnitrat erfolgt leicht durch Filtration oder Behandeln mit Wasser; von den Ketonen, wenigstens bei den niederen Gliedern, durch concentrirte Natriumbisulfidlösung, während wegen ihrer Zersetzlichkeit eine Trennung von den erwähnten indifferenten Oelen auf künstlichem Wege bis jetzt nicht erreichbar war. Darin ist wohl mit die Ursache zu suchen, warum mit Ausnahme des symmetrischen Diäthylpropylpseudonitrols sämtliche neu dargestellte Pseudonitrole bei gewöhnlicher Temperatur nur in flüssiger Form als tiefblaue Oele erhalten werden konnten, ein Befund, welcher mit dem in der Reihe der Nitrolsäuren gemachten übereinstimmt, insofern auch hier mit steigendem Molekulargewicht der flüssige Aggregatzustand an Stelle des festen tritt.

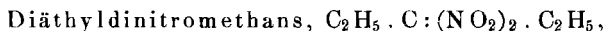
Die Oxydation der neuen Pseudonitrole zu den entsprechenden dialkylirten Dinitromethanen wurde in allen Fällen durch Chromsäure in Eisessig bewirkt. Die so erhaltenen Producte schliessen sich in jeder Hinsicht an die bereits bekannten Glieder an. Es sind bei gewöhnlicher Temperatur ölige Flüssigkeiten von angenehmem, campherartigem Geruch, welche mit Ausnahme der höher molekularen Glieder bei gewöhnlichem Druck völlig unzersetzt destilliren.

Experimenteller Theil.

1. Amylpseudonitrole und zugehörige Dinitromethane.

Nachdem einige Vorversuche von Neuem gezeigt hatten, dass die Einwirkung der theoretischen Menge Stickstofftetroxyd auf die Ketoxime die grösste Ausbeute an Pseudonitrolen liefert, wurden sämtliche Pseudonitrole auf diesem Wege und zugleich unter Vermeidung von Temperaturerhöhung und unter Lichtabschluss dargestellt.

Zur Bereitung des bisher noch unbekannten



wurden 0.75 g symmetrischen Amylpseudonitrols in 6.0 g Eisessig gelöst und allmählich etwa im Laufe einer Stunde unter schwachem Erwärmen auf höchstens 30—40° 1.40 g Chromsäure eingetragen. Die erhaltene grüne Eisessiglösung giesst man in viel Wasser und versetzt unter Kühlung mit verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction. Alsdann wird zweimal ausgeäthert, der mit Chlorcalcium

getrocknete Aether abgedunstet, und der zurückbleibende ölige Körper fractionirt. Das so in einer Ausbeute von 0.3 g erhaltene Oel ist das gesuchte Diäthylidinitromethan.

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}N_2O_4$.

Procente: N 17.28.

Gef. » » 17.73, 17.55.

Es siedet nahezu unzersetzt bei $207-208^\circ$ bei 723 mm Druck, bildet eine fast farblose, durch Spuren von Verunreinigung schwach grünliche Flüssigkeit von angenehmem, campherartigen Geruch, welche in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz nicht erstarrt.

Aethylpropylpseudonitrol, $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} NO \\ NO_2 \end{smallmatrix} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Methylnormalpropylketoxim zeigt den in der Literatur nicht angegebenen Siedepunkt 165° bei 725 mm Druck.

Zur Darstellung des entsprechenden Pseudonitrols wurde 1 g Oxim in 20 g Aether gelöst und die theoretische Menge, d. i. 0.68 g, Stickstofftetroxyd hinzugefügt. Man lässt unter Vermeidung von Temperaturerhöhung und unter Lichtabschluss zwei Stunden stehen, während welcher Zeit unter schwacher Gasentwicklung eine allmählich sich vertiefende Blaufärbung der Lösung wahrzunehmen ist. Nachdem zweimal mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und hierauf mit Chlorcalcium getrocknet war, wurde der Aether im Vacuum abgedunstet. Es blieb in einer Ausbeute von 63 pCt. des angewandten Oxims ein tief blau gefärbtes Oel zurück, welches den charakteristischen, stechenden Pseudonitrolgeruch besass. Dasselbe ist auch bei starker Abkühlung nicht zum Erstarren zu bringen und beginnt sich bereits bei dreistündigem Stehen, namentlich im Sonnenlicht, unter langsamer Gasentwicklung und Grünfärbung zu zersetzen; beim Erwärmen beginnt diese Zersetzung unter starker Entwicklung von braunen Stickstoffoxyden sofort bei 59° . Wird die ätherische Lösung zur Entfernung etwa beigemengten Ketons mit einer concentrirten Natriumbisulfidlösung gewaschen, so ist die Zersetzung des Oeles (Grünfärbung unter Gasentwicklung) erst nach einigen Tagen zu bemerken.

Um den Körper zu analysiren ist es nöthig, ihn trotz seiner Zersetzlichkeit zur vollständigen Entfernung des beigemengten Aethers längere Zeit im Vacuum stehen zu lassen. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}N_2O_3$.

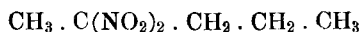
Procente: N 19.18.

Gef.	»	I. »	17.40 bei $\frac{1}{2}$	} stündigem Stehen des Oeles unter dem Vacuum.
»	»	II. »	17.41 » $\frac{1}{2}$	
»	»	III. »	18.10 » $1\frac{1}{4}$	
»	»	IV. »	18.99 » 3	

Die von verschiedenen Darstellungen gesammelten Natronauszüge der direct erhaltenen ätherischen Pseudonitrollösungen wurden unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, ausgeäthert und die Aetherlösung getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb in sehr geringer Menge ein in kleinen Nadeln krystallisirender weisser Körper zurück. Derselbe zeigte den Schmp. 299—300°, konnte aber wegen Substanzmangels nicht weiter untersucht werden.

Zur Darstellung des

Methylnormalpropyldinitromethans,



wurden 4.4 g Aethylpropylpseudonitrol in 35.0 g Eisessig mit 8.0 g Chromsäure oxydirt und wie das Diäthylidinitromethan weiter behandelt. Das hierbei erhaltene Oel, der gebrochenen Destillation unterworfen, lieferte 0.61 g einer Reinfraction von 207.5—209.5° bei 723 mm Druck, fast farblos, mit einem Stich ins Grünliche, von unangenehm, campherartigen Geruch, die in einer Mischung von Schnee und Kochsalz nicht erstarrte.

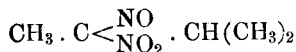
Analyse: Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: N 17.28.

Gef. » » 17.49.

Ein Versuch, das Pseudonitrol direct durch Erwärmen, d. h. durch Selbstoxydation¹⁾ in den Dinitrokörper überzuführen, führte zu keinem brauchbaren Resultat.

Asymmetrisches Dimethylpropylpseudonitrol,



zeigt, ebenso wie der entsprechende Dinitrokörper, ziemlich das gleiche Verhalten wie die Normalpropylderivate. Das asym. Dimethylpropylpseudonitrol wurde durch Einwirkung von 0.33 g Stickstofftetroxyd auf 0.5 g Methylisopropylketoxim in 10.0 g Aether nach dem Waschen mit Natronlauge und Natriumbisulfitlösung in einer Ausbeute von 0.18 g als blaues Oel erhalten, das sich bei gewöhnlicher Temperatur nach mehrtägigem Stehen, beim Erwärmen auf 60° sofort unter Gasentwicklung zersetzt. In der blauen Aetherlösung hatten sich geringe Mengen festen Ammoniumnitrates abgeschieden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: N 19.18.

Gef. » » 19.01.

¹⁾ Vergl. V. Meyer's Ann. d. Chem. 180, 140.

Zur Darstellung des

Methylisopropyldinitromethans, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 wurden 1.7 g asym. Dimethylpropylpseudonitrol in 13.5 g Eisessig
 mit 3.82 g Chromsäure oxydirt und 0.6 g einer schwach grünlichen
 Flüssigkeit vom Sdp. 205—207° bei 724 mm Druck und angenehmem,
 campherartigen Geruch erhalten, welche in einer Mischung von
 Schnee und Kochsalz erstarrt, sich aber beim Herausnehmen sofort
 wieder verflüssigt.

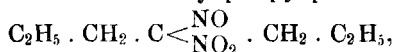
Analyse: Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: N 17.28.

Gef. » » 17.38.

2. Heptylpseudonitrole und zugehörige Dinitromethane.

Symmetrisches Diäthylpropylpseudonitrol,



wurde aus 15 g Dinormalpropylketoxim in 250 g Aether und 8.02 g
 Stickstofftetroxyd erhalten. Beim Verdunsten der vom gebildeten
 Ammonitrat abfiltrirten und mit Natronlauge gewaschenen ätherischen
 Lösung im Vacuum scheidet sich das Pseudonitrol in sehr schönen
 weissen, gut ausgebildeten Rhomboëdern bis zu 6 mm grösstem
 Durchmesser ab; dieselben werden, nachdem der Aether völlig ver-
 schwunden, von dem noch beigemengten blauen Oel (mehrere Gramm)
 abfiltrirt, mit Aether, in dem sie schwer löslich, gewaschen und auf
 Thon getrocknet. Die so in einer Ausbeute von 7.2 g erhaltenen
 Krystalle schmelzen unter Blaufärbung und starker Gasentwicklung bei
 72—73°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: N 16.08.

Gef. » » 16.09.

Das den Krystallen beigemengte und von ihnen durch Filtriren
 getrennte blaue Oel, dessen Farbe nur durch eine Verunreinigung an
 gelöstem Pseudonitrol bedingt war, wurde zur Reinigung mit Wasser-
 dämpfen übergetrieben, mit Natronlauge gewaschen und nun nahezu
 farblos der gebrochenen Destillation unterworfen; nach mehrmaligem
 Fractioniren siedet die Hauptmenge zwischen 139—144°, doch zeigte
 es sich, dass auch noch andere, höher siedende Verbindungen zugegen
 waren, welche zum Theil unter Zersetzung (schwaches Auftreten
 rother Dämpfe) übergingen.

Die zwischen 139—144° übergehende Flüssigkeit wurde durch
 Geruch, Siedepunkt und Analyse als Dinormalpropylketon (Sdp. nach
 Kurz 144°, nach Schitscherbakow 141—142.5°, siehe Beilstein
 III. Aufl., I, 1000) erkannt¹⁾.

¹⁾ Vergl. Manasse, diese Berichte 21, 2176.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}O$.

Procente: C 73.68, H 12.28.

Gef. » » 73.24, » 12.07.

Da ich vermuthete, dass die höher siedenden Bestandtheile aus dem Nitrimin¹⁾ oder der Dinitroverbindung bestehen möchten, wiederholte ich den ganzen Versuch mit einer auf die vorausgesetzte Bildung des Nitriminkörpers berechneten Menge Stickstofftetroxyd. 12 g Oxim in 150 g Aether wurden mit 4.45 g Stickstofftetroxyd versetzt und genau wie oben weiter behandelt. Die Ausbeute an festem Pseudonitrol ist unter diesen Bedingungen erheblich geringer. Das davon getrennte Oel gab nach dem Uebertreiben mit Wasserdämpfen und zweimaligem Fractioniren im Vacuum folgende Fractionen.

Fraction	1	2	3
Siedepunkt der Substanz . . .	41—102°	102—106°	106—108°
Ungefähre Menge	0.25 g	0.6 g	0.3 g
Temperatur des Bades	104—131°	131—138°	138—144°
Druck	14 mm	14 mm	14 mm

Die von der mittleren Fraction gemachten Analysen ergaben einen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, welcher einem Gemische des Nitrimins und Dinormalpropyldinitromethans entspräche.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}N_2O_2$: Procente: C 53.16, H 8.86, N 17.72

» » $C_7H_{14}N_2O_4$: » » 44.21, » 7.36, » 14.73

Gef. » » 49.59, » 8.40, » 16.68

Eine Trennung beider Körper dürfte aber bei so geringen Mengen wegen der wahrscheinlich nahe bei einander liegenden Siedepunkte auf diesem Wege ausgeschlossen sein.

Zur Umwandlung des symmetrischen Diäthylpropylpseudonitrols in

Dipropyldinitromethan, $C_3H_7 \cdot C(NO_2)_2 \cdot C_3H_7$

wurden 7.4 g Pseudonitrol in 60 g Eisessig gelöst und unter schwachem Erwärmen bis etwa 40° nach und nach so lange Chromsäure eingetragen, bis in einer herausgenommenen Probe nach dem Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Chloroform keine blaue Farbe mehr sichtbar ist, was nach Zusatz von 4 g (3.3 g entspricht der Theorie) erfolgt.

Das bei weiterer Behandlung erhaltene Rohöl gab nach 2maligem Fractioniren im Vacuum folgende Fractionen.

Siedepunkt der Substanz . . .	107—112°	112—115°
Ungefähre Menge	0.45 g	0.2 g
Temperatur des Bades	158—162°	162—170°
Druck	14 mm	14 mm

¹⁾ Diese Berichte 28, 1361.

Bei einer Stickstoffbestimmung der ersten Fraction erhielt ich folgende Werthe:

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}N_2O_4$.

Procente: N 14.73.

Gef. » » 14.57.

Das völlig farblose Oel ist somit Dinormalpropyldinitromethan; es zeigt einen angenehmen, schwach campherartigen Geruch und siedet unter gewöhnlichem Druck bei $220-221^{\circ}$.

Die von $43-59^{\circ}$ bei 5 mm siedenden Antheile vom erstmaligen Durchfractioniren des Rohöles im Vacuum zeigen, bei gewöhnlichem Druck (720 mm) destillirt, der Hauptmenge nach den Siedepunkt $141-144^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}O$.

Procente: C 73.68, H 12.28.

Gef. » » 73.32, » 11.97.

Dieses bei der Oxydation des sym. Diäthylpropylpseudonitrols zu Dipropyldinitromethan als Nebenproduct auftretende Oel ist sonach rückgebildetes Butyron, ein Befund, welcher der von V. Meyer¹⁾ beobachteten Thatsache, dass bei der Oxydation von Propylpseudonitrol sowohl durch Chromsäure als auch durch Selbstzersetzung beim Erhitzen stets erhebliche Mengen Aceton entstehen, an die Seite zu stellen ist.

Reduction des symm. Diäthylpropylpseudonitrols zu Butyronoxim.

Wie aus der vorhergehenden Mittheilung ersichtlich, haben R. Scholl und K. Landsteiner gefunden, dass Propylpseudonitrol in Aether durch Behandeln mit freiem Hydroxylamin oder Alkalisulfhydraten bei gewöhnlicher Temperatur leicht und glatt zu Acetoxim reducirt wird. Ein von mir mit dem Dipropyldinitromethan und freiem Hydroxylamin angestellter Versuch ergab ein negatives Resultat; das Dipropyldinitromethan blieb völlig unverändert, wogegen das symmetrische Diäthylpropylpseudonitrol mit freiem Hydroxylamin bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Oxim übergeht. Zur Ausführung dieser Operation wurden 1.5 g (1 Mol.) des Pseudonitrols in Aether gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 4 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 3 Mol. Kaliumhydroxyd unter Zusatz von etwas Alkohol solange im Scheidetrichter geschüttelt, bis vollkommene Entfärbung eintrat. Nachdem die ätherische Schicht abgehoben und getrocknet, wurden Aether und Alkohol verdunstet und das zurückbleibende Oel durch gebrochene Destillation gereinigt. Es ging so-

¹⁾ Ann. d. Chem. 180, 149.

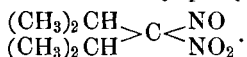
fort nahezu vollständig zwischen 190—193° über und ergab bei der Stickstoffbestimmung folgenden auf Butyronoxim stimmenden Werth:

Analyse: Ber. für $C_7H_{15}NO$.

Procente: N 10.85.

Gef. » » 11.35.

Symmetrisches Tetramethylpropylpseudonitrol,



Darstellung entsprechend dem Normalkörper aus 1.5 g Diisopropylketoxim in 25 g Aether mit 0.76 g Stickstofftetroxyd. Es gelang mir indessen trotz wiederholt abgeänderter Versuche nicht, das Pseudonitrol in fester Form wie die entsprechende Normalverbindung zu erhalten; dasselbe blieb stets als scharf riechendes, blaues Oel zurück, welches beim Erwärmen bereits bei 54° anfang sich unter Gasentwicklung und Entfärbung zu zersetzen. Die Stickstoffbestimmung dieses Oeles ergab zwar ein brauchbares Resultat:

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}N_2O_3$.

Procente: N 16.08.

Gef. » » 16.09,

doch dürfte dasselbe nach den bei dem Normalkörper gemachten Erfahrungen vielleicht theilweise durch Compensation der Stickstoffgehalte beigemengter Verunreinigungen mit bedingt worden sein.

Zur Darstellung des

Diisopropyldinitromethans, $(CH_3)_2CH \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH(CH_3)_2$, wurden 4.2 g des eben beschriebenen Pseudonitrols in Eisessig mit 2.1—2.2 g Chromsäure wie beim Normalkörper oxydirt. Das erhaltene farblose Oel wurde auch hier wieder durch gebrochene Destillation im Vacuum gereinigt.

Fraction	1	2	3	4
Sdp. der Substanz	35—47°	47—53°	53—107°	107—140°
Ungefähre Menge	0.4 g	0.3 g	0.2 g	0.6 g
Temp. des Bades	72—102°	102—116°	116—132°	132—146°
Druck	15 mm	15 mm	15 mm	15 mm

Fraction 1 und 2 bestehen wohl hauptsächlich aus Isobutyron. Von Fraction 4 ging die Hauptmenge zwischen 107—109° über. Eine Stickstoffbestimmung dieses Antheils ergab:

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}N_2O_4$.

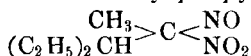
Procente: N 14.73.

Gef. » » 15.36.

Bei gewöhnlichem Druck (717 mm) lässt sich das schwach nach Campher riechende Diisopropyldinitromethan nicht ganz ohne Zersetzung übertreiben. Ein längeres Verharren des Quecksilberfadens

ist nur zwischen 203—207° zu bemerken. Der bei dieser Temperatur übergehende Antheil wurde für sich allein aufgefangen und eine Analyse desselben ergab 14.41 pCt. N.

Asymmetrisches Diäthylpropylpseudonitrol,



Das zu seiner Darstellung dienende bisher unbekannte

Methyl- α -äthylpropylketoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, wurde aus dem entsprechenden Keton (5.4 g) durch mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler mit (4 g) salzsaurem Hydroxylamin und (4.2 g) Natriumhydroxyd, beide im Ueberschuss und in wenig Wasser gelöst, unter Zusatz von Alkohol bis zur homogenen Lösung erhalten. Zur Reinigung des Oxims wird nach dem Abtreiben des Alkohols auf dem Wasserbade mit Kohlensäure gesättigt und ausgeäthert. Das farblose, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige und stark riechende Oxim siedet unzersetzt bei 186—188.5° (uncorr.) bei 712 mm Druck.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$.

Procente: N 10.85.

Gef. » » 11.31.

Die Reindarstellung des zugehörigen asymmetrischen Diäthylpropylpseudonitrols ist auch bei mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht gelungen. Das erhaltene Oel zeigte stets, wie schon die rohe ätherische Lösung, eine intensiv grüne Farbe. Der Versuch, das Ende der Reaction des Stickstofftetroxyds auf das Oxim daran zu erkennen, dass in einer der Lösung entnommenen Probe durch Einleiten von Salzsäuregas kein salzsaures Oxim mehr ausfällt, ist missglückt, weil eben manche Oximchlorhydrate in chlorwasserstoffhaltigem Aether löslich sind und ausserdem die Pseudonitrole hierbei zersetzt werden. Das bei allen Versuchen erhaltene grüne Oel stellt kein reines Pseudonitrol dar, es zeigt aber den diesem eigenthümlichen scharfen Geruch und beginnt sich bei 67° zu zersetzen. Eine Analyse der durch vierstündiges Stehen im Vacuum vollkommen von Aether befreiten Substanz ergab 14.75 pCt. Stickstoff, welche Zahl dem Stickstoffgehalte des entsprechenden Dinitrokörpers (14.73 pCt.) viel näher kommt, als dem des Pseudonitrols (16.08 pCt.). Es lag also offenbar ein Gemenge vor.

Zur Darstellung des

Methyl- α -äthylpropyldinitromethans, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, wurden 1.3 g des eben beschriebenen rothen Pseudonitrols in 10 g Eisessig mit 2.75 g Chromsäure in bekannter Weise oxydirt. Das erhaltene, hellgelb gefärbte Oel begann unter gewöhnlichem Druck bei 80° zu sieden. Bei 120—130° trat Dunkelfärbung der Flüssigkeit

und Entweichen rother Dämpfe, also deutlich sichtbare Zersetzung ein. Die Temperatur stieg dann schnell auf 211° und von da langsam bis 219° .

Im Kölbchen blieb ein brauner, fester Rückstand. Der bei 211 bis 219° bei 722 mm übergehende Antheil konnte wegen der geringen Ausbeute (0.3 g) nicht nochmals fractionirt werden, indessen lieferte eine Stickstoffbestimmung dieses gelblichen, stark nach Campher riechenden Oeles den Beweis, dass dasselbe zum grössten Theil aus dem erwarteten Dinitrokörper bestand.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}N_2O_4$.

Procente: N 14.73.

Gef. » » 14.37.

Normales Amylpseudonitrol, $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} NO \\ NO_2 \end{smallmatrix} \cdot CH_2 \cdot C_3H_{11}$, ist bereits von R. Scholl¹⁾ dargestellt, aber nur in unreinem Zustande als blaues, nach Rochefortkäse riechendes Oel erhalten und nicht analysirt worden. Bei seiner Neudarstellung aus 0.7 g Methylhexylketoxim in 15.0 g Aether und 0.35 g Stickstofftetroxyd wurde es von mir neben wenig Ammonnitrat als blaues Oel von dem erwähnten eigenthümlichen Geruch und grosser Zersetzlichkeit (bei gewöhnlicher Temperatur schon nach einigen Stunden, beim Erwärmen sofort bei $53-55^{\circ}$) erhalten.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 14.89.

Gef. » » 12.40.

Auch bei Anwendung eines starken Ueberschusses von Stickstofftetroxyd (0.6 g auf 0.8 g Oxim) wurde bei sonst gleicher Behandlung ein dem ersten Resultate sehr nahe stehender Gehalt an Stickstoff gefunden, nämlich 12.32 pCt. Wahrscheinlich sind diese zu niedrigen Resultate auf Verunreinigungen durch unverändertes Oxim und rückgebildetes Keton, welche in Natron- und Bisulfitlange sehr schwer löslich sind, oder auch durch den entsprechenden Dinitrokörper zurückzuführen.

Die physikalischen Eigenschaften des blauen Oeles stimmen mit denen der bekannten Pseudonitrole so völlig überein, dass trotz des um $2\frac{1}{2}$ pCt. zu tief gefundenen Stickstoffgehaltes an der Identität seiner Hauptmenge mit normalem Amylpropylpseudonitrol nicht gezweifelt werden kann. Es erstarrt in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz, auch schon durch Aufträufeln einiger Tropfen Aether auf ein es enthaltendes Schmelzröhrchen zu einer gelatinösen Masse, welche bei Zimmertemperatur sofort wieder schmilzt.

¹⁾ Diese Berichte 21, 509.

Zur Darstellung des zugehörigen

Methylhexyldinitromethans, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$, wurden 3 g des rohen Pseudonitrols in Eisessig mit Chromsäure nach bekannter Methode oxydirt. Das erhaltene gelbbraune Oel wurde der fractionirten Destillation bei gewöhnlichem Drucke unterworfen. Dabei trat teilweise Zersetzung der Substanz und Entwicklung rother Dämpfe (etwa bei 180°) ein. Ein kurzes Stillstehen des Thermometerfadens war nur bei 174° und 220° zu bemerken. Die bei diesen Temperaturen gesondert aufgefangenen Antheile hatten vollkommen verschiedene Eigenschaften. Das bei 174° übergehende gelbliche Oel zeigte einen intensiven, stark an den des Methylhexylketons erinnernden Geruch nach Rautenöl. Dass es mit diesem in der That der Hauptmenge nach identisch ist, dafür spricht sowohl sein dem des reinen Ketons (Siedep. 171°) sehr nahe liegender Siedepunkt 174° , als auch, dass es bei einer Stickstoffbestimmung nur 2.39 pCt. Stickstoff lieferte. Der mehr bräunliche, bei 220° übergehende Antheil ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: N 13.72.

Gef. » » 13.33.

Es lag also offenbar das unter gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung siedende Methylhexyldinitromethan vor.

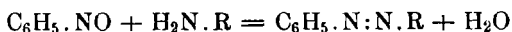
Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des Eidgen. Polytechnicums.

17. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung des Nitrosobenzols auf Amidverbindungen.

[IV. Mittheilung über Hydroxylamine und Nitrosokörper.]

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Eine unlängst erschienene Publication¹⁾ von Ch. Mills, in welcher der oben bezeichnete Gegenstand behandelt wird, veranlasst mich zu der Mittheilung, dass das Nitrosobenzol in verschiedenen Richtungen, unter anderem auch in Bezug auf sein Verhalten gegen organische Basen, im hiesigen Laboratorium untersucht worden ist. Es erwies sich als ein häufig — wenn auch durchaus nicht immer — anwendbares Mittel zur Darstellung von Azokörpern, welche auf anderem Wege garnicht oder nur schwierig zugänglich sind. Gemäss der Gleichung



¹⁾ Diese Berichte 28, Ref. 982 und Journ. chem. Soc. 1895, I, 925.