

bis zur beginnenden Trübung hinzu und lässt langsam erkalten. Es krystallisirt dann in gelblichen Nadelchen vom Schmp. 126.5—127°.

$C_8H_7O_3N_2Br$ . Ber. N 10.81, Br 30.88.

Gef. » 10.69, » 31.30.

Es ist viel beständiger als die nicht nitrierten Derivate, auch fehlen ihm die schmerzhaftige Wirkung auf die Haut und die thränenreizende der Dämpfe fast ganz.

Durch Behandeln der absolut ätherischen Lösung des Oxims mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Wasser nach bekanntem Verfahren erhielten wir *m*-Nitrobromacetanilid,  $m.NO_2.C_6H_4.NH.CO.CH_2Br$ , das aus heissem Wasser in hellgelben glänzenden Blättchen vom Schmp. 118—119° krystallisirt.

$C_8H_7O_3N_2Br$ . Ber. Br 30.88. Gef. Br 31.02.

*Carbanilido-m-nitro-ω-bromacetophenonoxim*,  
 $NO_2.C_6H_4.C(CH_2Br):N.O.CO.NH.C_6H_5$ ,

wurde aus *m*-Nitro-ω-bromacetophenonoxim und Phenylcyanat gewonnen. Es krystallisirt aus einem heissen Benzol-Ligroin-Gemisch in gelblichen Nadelchen vom Schmp. 145—146°.

$C_{15}H_{12}O_4N_3Br$ . Ber. Br 21.2. Gef. Br 21.9.

*Acetyl-m-nitro-ω-bromacetophenonoxim*,  
 $NO_2.C_6H_4.C(CH_2Br):N.O.COCH_3$ ,

wurde beim Eindunsten einer Lösung des Oxims in wenig Essigsäureanhydrid als Syrup erhalten, der nach mehrtägigem Stehen im Vacuum erstarrte. Aus einem heissen Gemisch von Benzol mit Ligroin krystallisirt es in gelblichen Nadelchen vom Schmp. 64—65°.

$C_{10}H_9O_4N_2Br$ . Ber. Br 26.57. Gef. Br 26.83.

## 298. A. Schöfer: Einige Beobachtungen über das Propylpseudonitrol und das symm. Tetramethyldinitrosooxymethan.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Durch die in den letzten Jahren von Piloty aufgefundenen Methoden zur Darstellung aliphatischer Nitrosokörper<sup>1)</sup> ist die Zahl dieser Verbindungen bedeutend gewachsen. Gleichzeitig hat die von v. Baeyer<sup>2)</sup> vorausgesehene und von Piloty ausgeführte Darstellung der secundären Bromnitrosokörper  $>C<\overset{NO}{Br}$ , die ursprünglich von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1559 [1896]; 31, 221, 445, 1878 [1898].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 650 [1895].

V. Meyer aufgestellte Nitronitrosoformel der Pseudonitrole  $>C \begin{smallmatrix} NO_2 \\ NO \end{smallmatrix}$  endgültig bestätigt. Trotzdem ist über die Eigenschaften dieser Verbindungen, auch ihres einfachsten Vertreters, noch wenig bekannt, was die Veranlassung zur Ausstellung der im Folgenden mitgetheilten Versuche gewesen ist.

### *Bereitung von Propylpseudonitrol.*

Obwohl die von R. Scholl<sup>1)</sup> aufgedundene, von E. Bamberger<sup>2)</sup> in ihrem Chemismus aufgeklärte Bildungsweise der Pseudonitrole aus Ketoximen und ätherischem Stickstofftetroxyd gegenüber der V. Meyer'schen Methode aus secundären Nitroparaffinen und salpetriger Säure einen praktischen Fortschritt bedeutete und auch heute noch das zweckmässigste Verfahren darstellt<sup>3)</sup>, so liefert doch auch sie die Pseudonitrole, namentlich die von niederem Molekulargewichte, noch in wenig befriedigender Ausbeute und ist durch die Verwendung von flüssigem Stickstofftetroxyd etwas unbequem. Einige neue Versuche in dieser Richtung haben zwar zu keiner Verbesserung der Ausbeute geführt, aber einen Weg finden lassen, der zur raschen Darstellung kleiner Mengen von Propylpseudonitrol empfohlen werden kann, nämlich die Einwirkung von salpetriger Säure in wässriger Lösung auf Acetoxim.

1 g Acetoxim (1 Mol.) und 2.84 g Natriumnitrit (3 Mol.) wurden zusammen in 20 g Wasser gelöst, tropfenweise 8 g einer etwa 30-procentigen Schwefelsäure zugesetzt und die Flüssigkeit einige Stunden stehen gelassen. Dabei scheidet sich das Pseudonitrol als bläuliches Pulver aus und wird durch Verreiben auf porösem Thon gereinigt. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt gegen 0.2 g.

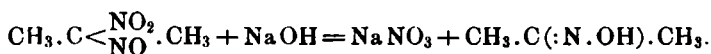
### *Einwirkung von methylalkoholischem Natron*

Während Propylpseudonitrol durch wässrige Alkalien in der Kälte so gut wie garnicht angegriffen wird, wird es durch methylalkoholisches Natron rasch zersetzt. Zu einer Lösung von 2 g Pseudonitrol in Methylalkohol wurde so lange methylalkoholisches Natron gefügt, bis die blaue Lösungsfarbe verschwunden war. Wurde die Lösung nun mit Wasser verdünnt und mit Kohlensäure gesättigt, so liessen sich ihr mit Aether kleine Mengen von Acetoxim entziehen, während die wässrige Mutterlauge Natriumnitrat, neben wenig Nitrit, enthielt. Propylpseudonitrol wird also durch methyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 508 [1888].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1781 [1900].

<sup>3)</sup> Vergl. auch Wolff, Ann. d. Chem. 288, 32 [1895]; Schmidt, diese Berichte 33, 872 [1900]; Auger, Bull. soc. chim. Paris (3) 23, 333 [1900].

alkoholisches Natron, wenigstens zum Theil, in folgender Weise zersetzt:



Der Vorgang erinnert an die Umwandlung des sec. Bromnitroso-propans,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}_3$ , durch Selbstzersetzung oder alkoholisches Ammoniak in Acetoxim<sup>1)</sup>.

Durch gasförmiges Ammoniak oder trocknen Chlorwasserstoff wird Propylpseudonitrol in Aether und Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert.

#### *Reduction mittels Aluminiumamalgams.*

R. Scholl und K. Landsteiner<sup>2)</sup> haben durch Reduction des Propylpseudonitrols mit freiem Hydroxylamin oder mit Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung Acetoxim erhalten. In der Erwartung, bei Anwendung neutraler Mittel die Reduction bei einem früheren Punkte festhalten zu können, habe ich mit Aluminiumamalgam und feuchtem Aether reducirt<sup>3)</sup>, aber auch nichts Anderes als Acetoxim erhalten.

Eine Lösung von 3 g Propylpseudonitrol in 100 g Aether wurde am Rückflusskühler so lange mit Aluminiumamalgam und tropfenweise mit Wasser versetzt, bis Selbsterwärmung und Gasentwicklung aufgehört hatten und Entfärbung eingetreten war. Der vom Thonerdeschlamm getrennte Aether hinterliess eine strahlig erstarrende Krystallmasse, die am Schmelzpunkte und der Ueberführbarkeit in Propylpseudonitrol als Acetoxim erkannt wurde. Die Ausbeute betrug nahezu 1 g, also etwa 50 pCt. der Theorie, was unter Berücksichtigung der grossen Flüchtigkeit des Acetoxims auf eine ziemlich glatte Reaction schliessen lässt.

#### *Einwirkung von primären Aminen.*

Piloty und Ruff<sup>4)</sup> haben kurz und ohne Angabe der näheren Umstände und des Erfolges mitgetheilt, dass sich aliphatische Nitrosokörper mit primären Aminen, mit Hydrazin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin condensiren lassen.

Primäre Amine und Phenylhydrazin treten mit Propylpseudonitrol schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Reaction. In den meisten Fällen entstanden, neben dem Nitrat des betreffendenamins, das sich aus den angewandten Aetherlösungen als fester Niederschlag aus-

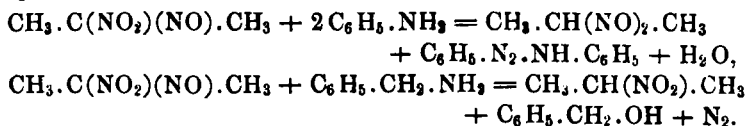
<sup>1)</sup> Piloty, diese Berichte 31, 455 [1898].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 87 [1896].

<sup>3)</sup> vgl. H. Wislicenus, Journ. für prakt. Chem. 54, 60.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 31, 221 [1898].

schied, braune harzige Massen, aus welchen ich keine reinen Substanzen isoliren konnte. Nur mit Anilin und Benzylamin liessen sich reine Reactionsproducte gewinnen, Diazoamidobenzol und Benzaldehyd, beide entstanden durch Nitrosirung des primären Amins durch das Propylpseudonitrol, das dabei vermuthlich zunächst in secundäres Nitropropan zerfällt:

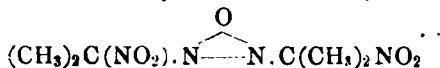


Der in der zweiten Reaction entstehende Benzylalkohol wird weiterhin zu Benzaldehyd oxydirt.

*Einwirkung von Anilin.* 1 g gepulvertes Propylpseudonitrol wurde unter Eiskühlung mit 5–6 g frisch destillirtem Anilin übergossen, die Lösung 20 Stunden stehen gelassen und in überschüssige verdünnte Essigsäure eingetragen. Dabei schied sich ein dunkelbraunes Oel aus, das beim Schütteln zum Theil krystallinisch erstarrte. Durch Aufstreichen auf Thon wurden daraus gelbe Krystallblättchen erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 98° zeigten und leicht mit Diazoamidobenzol (Benzolazo-anilid)<sup>1)</sup> identificirt werden konnten.

*Einwirkung von Benzylamin.* Versetzt man eine absolut-ätherische Lösung von Propylpseudonitrol (1 g) tropfenweise mit Benzylamin (7 Tropfen), so bemerkt man eine schwache Entwicklung von Stickstoff, und es scheiden sich weisse Nadeln ab, die aus einem Gemisch von salpetersaurem Benzylamin mit wenig Ammoniumnitrat bestehen. Die Aetherlösung hinterlässt beim Eindunsten eine hellbraune, zähe, nach Benzaldehyd riechende Masse. Der Benzaldehyd wurde dieser durch Ausschütteln mit Wasser entzogen und aus der wässrigen Lösung als  $\alpha$ -Benzalphenylhydrazon gefällt.

*symm.-Tetramethyl-dinitro-azoxymethan,*



Diese von Scholl und Born<sup>2)</sup> aus Propylpseudonitrol mit freiem Hydroxylamin neben Acetoxim gewonnene Verbindung ist seinerzeit wegen ihrer Kostbarkeit (Ausbeute aus 10 g Pseudonitrol etwa 0.5 g) nicht weiter untersucht worden. Eine neue Reihe von 16 Ausbeuteversuchen hat auch zu keiner nennenswerthen Verbesserung der Methode geführt. An dem bei dieser Gelegenheit erhaltenen Material habe ich die folgenden Beobachtungen gemacht.

<sup>1)</sup> Nomenclatur von Hantzsch, diese Berichte 33, 2556 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1366 [1895].

Tetramethyldinitroazoxymethan wird durch Aluminiumamalgam und feuchten Aether bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen, ebensowenig durch Natriumamalgam und Alkohol.

Wird es in Eisessiglösung bis zum Erlahmen der Selbsterwärmung mit Zinkstaub reducirt, so erhält man aus dem mit wenig Wasser versetzten und mit Pottasche gesättigten Filtrate durch Ausziehen mit Aether und Eindunsten Acetoxim, das durch Schmelzpunkt, Geruch, Löslichkeit etc. identificirbar war.

Concentrirtes Kali lässt den Azoxykörper, selbst beim Erwärmen, unverändert, desgleichen heisse rauchende Salpetersäure, aus welcher er sogar umkrystallisirt werden kann. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn unter Gasentwicklung, concentrirte Salzsäure, sowie Brom wirken erst gegen  $150^{\circ}$ , dann aber unter Verkohlungen, ein. Bei 25 mm Druck destillirt er bei etwa  $100^{\circ}$  unter geringer Zersetzung. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke tritt bei etwa  $130^{\circ}$  in der Regel plötzliche Zersetzung ein, und unter Entbindung von Stickoxyd destillirt ein stechend riechendes Oel über, das kein secundäres Nitropropan enthält, wegen seiner geringen Menge aber nicht näher untersucht werden konnte.

## 297. A. Wohl: Ueber Amidoacetale und Amidoaldehyde.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 12. Juni 1901.)

Ueber das erste primäre Amidoacetal,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , habe ich<sup>1)</sup> vor einer Reihe von Jahren kurz berichtet. Dieselbe und die entsprechende secundäre Base hat einige Zeit darauf L. Wolff<sup>2)</sup> beschrieben. Derivate, die sich bei der Behandlung mit Säuren zu ringförmigen Verbindungen condensiren, sind von A. Wohl und W. Marckwald<sup>3)</sup>, später mehrfach auch von anderen Autoren untersucht worden. Bei der Base selbst hatte sich wegen der ungemeinen Zersetzlichkeit des entstehenden Productes eine glatte, hydrolytische Spaltung durch verdünnte Säuren nicht erzielen lassen. Hier gelangte E. Fischer<sup>4)</sup> durch Anwendung von rauchender Salzsäure zu einem alkoholfreien, salzsauren Salz von starkem Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, das in alkoholischer Lösung ein Platinchlorid-doppelsalz des Amidoaldehyds mit 2 Molekülen Alkohol lieferte. Beim Benzoylamidoacetal führte ihn die Spaltung mit rauchender Salzsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 616 [1888].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1481 [1888].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 568 u. 1353 [1889].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 92 ff. 1892].