

**135 Alfred Schaarschmidt, Maximilian Veidt
und Franz Schlosser: Zinkhaltige Reaktionsprodukte aus
Additionsverbindungen von Stickoxyden an Olefinen.**

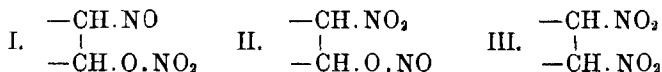
[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 18. März 1922; vorgelesen in d. Sitzung vom 11. Juli 1921.)

Auf Olefine, die wir aus Chlor-paraffinen durch Abspaltung von Chlorwasserstoff erhalten haben, ließen wir Stickoxyde einwirken und fanden, daß bei der Reduktion der erhaltenen Additionsprodukte mit Zinkstaub und Ammoniak in alkoholischer Lösung zinkhaltige Reaktionsprodukte entstehen. Die Körper, die in Wasser völlig unlöslich sind, werden, wie gleich hervorgehoben werden soll, von Eisessig außerordentlich leicht in Lösung gebracht. Die Löslichkeit in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzin, Benzol, Äther, ist gering, sobald die Produkte eine gewisse Reinheit erlangt haben. Man ist u. a. in der Lage, mit Hilfe dieser Lösungsmittel die Körper aus Gemischen auszufällen. Aus Alkohol, bisweilen auch aus Äther kann man sie umkrystallisieren.

Ferner benützten wir die in Braunkohlen-Teerölen in reichlichen Mengen vorhandenen Olefine. Da die sowohl aus den Chlor-paraffinen erhaltenen als auch in den Braunkohlen-Teerölen vorhandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe nicht einheitlich sind, übertrugen wir die Methode auf Cyclohexen und Ceten.

Die Addition von Stickstofftrioxyd und -tetroxyd an Doppelbindungen ungesättigter Körper erfolgt bekanntlich in sehr verschiedener Weise. Beispielsweise kann das Stickstofftetroxyd bei der Addition Nitroso-nitrate, sogenannte Nitrosate, vom Typus I. oder Nitro-



nitrite (II.) und drittens auch Dinitrokörper vom Typus III. liefern. Andererseits wird die Bildung derartiger Additionsverbindungen, wie Wieland¹⁾ zeigte, stark beeinflusst durch unsymmetrischen Bau bei substituierten Olefinen — um solche handelt es sich ja in

¹⁾ Wieland, A. 328, 154 [1903].

der Regel —, wobei besondere Einflüsse aromatischer bzw. negativer Radikale zu beobachten sind, und schließlich verwickelt sich die Aufklärung der Reaktionsprodukte noch durch ihre Neigung, in dimolekulare Formen überzugehen. Wir weisen hier nur auf die entsprechenden Arbeiten von Wallach¹⁾, Schmidt²⁾ und Jegerow³⁾, vor allem auf die eingehenden Arbeiten von Wieland⁴⁾ hin. Man hat daher häufig sehr schwierig, manchmal gar nicht erkennbare Gemische unter den Händen. Das Stickstofftetroxyd wurde in die Olefine eingeleitet in Mengen, die der Jodzahl entsprachen. Die Additionsprodukte stellen dicke, gelbe Öle dar, welche sich im Eisschrank kurze Zeit aufbewahren lassen, bei gewöhnlicher Temperatur sich dagegen unter Schäumen zersetzen.

Beim Cyclohexen sowohl als auch beim Ceten konnten wir die allmähliche Bildung der sog. »Pseudo-nitrosite« beobachten. Das Cyclohexen-pseudonitrosit ist inzwischen von Wieland⁵⁾ charakterisiert worden, die Bildung des entsprechenden Körpers beim Ceten vollzieht sich ganz analog.

Nach der Reduktion des aus dem Chlor-paraffin erhaltenen Olefin-Stickstofftetroxyd-Additionsproduktes mit Zinkstaub und Ammoniak in Alkohol erhielten wir ein Öl, welches mit Aceton in der Kälte in 3 Produkte zerlegt werden konnte und zwar in ca.

48 % aceton-lösliches Öl,

10 % in Aceton in der Wärme lösliches, festes, stickstoff-freies Produkt, offenbar aus Paraffin bestehend, und

42 % festen, in Aceton, auch in der Wärme, unlöslichen Rückstand.

Das in kaltem Aceton lösliche Öl war stickstoff-haltig, aber zink-frei, während sich das in Aceton auch in der Wärme unlösliche Produkt als stark stickstoff- und zink-haltig erwies.

Das in Aceton lösliche Öl enthielt der Analyse zufolge etwa ein Stickstoffatom im Molekül, wenn man dem angewandten Paraffin bzw. Olefin ein Molekulargewicht von etwa 322 ($C_{28}H_{46}$) zugrunde legt. Bei der Destillation im Vakuum erhielt man aus 60 g 3 Fraktionen:

I. bei 12 mm und 100–140°: 15 g, Jodzahl: 12,3, N-haltig,

II. » » » » 140–180°: 20 », » : 15, » ,

III. » » » » 180–200°: 20 », » : 20, » .

Die Analyse des zinkhaltigen Produktes gab uns bereits einen Anhalt dafür, daß auf ein Zinkatom zwei Stickstoffatome im Molekül kommen würden.

¹⁾ A. 241, 292; A. 245, 243; A. 262, 324.

²⁾ B. 35, 3721 [1902].

³⁾ J. pr. [2] 86, 521.

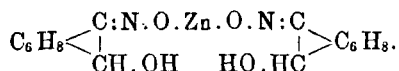
⁴⁾ B. 36, 2558, 3015 [1903].

⁵⁾ A. 424, 71 [1921].

Mit Cyclohexen wurden ähnliche Ergebnisse erzielt, nämlich ein zink-freies Öl und ein zink-haltiges Produkt, die beide stickstoff-haltig waren.

Die Analyse des zink-haltigen Körpers zeigte, daß Stickstoff, Sauerstoff und Zink im Verhältnis 2:4:1 im Molekül vorhanden sind, während die Analyse des zink-freien Öls auf ein Stickstoffatom im Molekül hinwies.

Wenn nach Baeyer¹⁾ ein Nitroso-nitrat (I.) vorhanden war, so ist Oximbildung und Verseifung der Nitratgruppe eingetreten:



Die Analysenresultate stimmen damit gut überein. Wenn man das Zink durch Schwefelwasserstoff aus der essigsauren Lösung der Zinkverbindung quantitativ entfernt, erhält man ein Öl, dessen Analysenwerte auf das Oxy-oxim stimmen.

Das oben gewonnene zinkfreie Öl wurde analysiert und dabei ebenfalls auf ein Oxy-oxim stimmende Werte erhalten.

Es ist die Möglichkeit gegeben, daß bei der Entstehung der zink-haltigen und zink-freien Oxy-oxim-Verbindung stereoisomere Einflüsse maßgebend gewesen sind, daß demnach die beiden Oxy-oxime stereoisomer sind. Es ist jedoch auch möglich, daß das zinkfreie Öl ein fortgeschrittenes Reduktionsprodukt, ein Oxy-hydroxylamin, darstellt, was aus der Analyse nicht zu ersehen ist.

Bei Ceten wurden etwas abweichende Verhältnisse beobachtet. Es entstand zwar auch ein zink-freies Öl und ein zink-haltiges Produkt, die beide stickstoff-haltig waren, aber andere Atomverhältnisse aufwiesen.

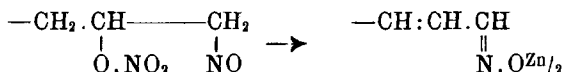
Die Analyse des zink-freien Öles zeigte, daß Stickstoff zu Sauerstoff etwa in dem atomaren Verhältnis von 1:2 vorhanden sind.

Wenn das zink-haltige Produkt aus Alkohol umkrystallisiert wurde, erhielt man etwa das Atomverhältnis 2N:4O:Zn. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äther konnte man einen Körper vom Schmp. 80–81° isolieren, dessen Atomverhältnis gleich 2N:2O:Zn war. Im Äther leichter löste sich ein Produkt, in dem Stickstoff, Sauerstoff und Zink im atomaren Verhältnis von 2:4:1 standen.

Nach Ausfällen des Zinks durch Schwefelwasserstoff in Eisessig enthielt der Körper vom Schmp. 80–81° dann auf ein Stickstoffatom auch nur ein Sauerstoffatom.

¹⁾ A. 278, 109.

Es zeigt sich also, daß neben der auch beim Cyclohexen zu beobachtenden Entstehung von Oxy-oxim-Verbindung hier unter Abspaltung von Wasser bezw. Salpetersäure auch ungesättigtes Oxim sich bildet, in dem die Oximgruppe am Ende der Kette sich befinden muß:



Das Mengenverhältnis, in dem Oxy-oxim und Olefin-oxim-Verbindung sich bilden, scheint von den Arbeitsbedingungen stark abhängig zu sein, doch tritt das Olefin-oxim wohl immer nur als Nebenprodukt auf.

Wenn es auch zweifellos ist, daß bei der Addition des Stickstofftetroxyds an Cyclohexen und Ceten nebenher geringe Mengen wahrer Dinitrokörper entstehen, so geht die Addition des Stickstofftetroxyds in der Hauptsache doch wohl so vor sich, daß eine Kohlenstoff-Sauerstoff- und eine Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung entstehen. Die Entscheidung darüber, ob die letzteren Produkte Nitro-nitrite (I.) oder Nitroso-nitrate (II.) darstellen, erscheint für die hier beschriebenen Reaktionen zunächst



ohne Belang, da man annehmen kann, daß beide Körper, falls sie bei der Addition des N_2O_4 nebeneinander entstehen, schließlich die gleiche zinkhaltige Verbindung liefern werden.

Bei analogen Versuchen, die unter Verwendung anderer Metalle durchgeführt waren, konnten wir entsprechende Körper erhalten. Beispielsweise haben wir quecksilber- und aluminium-haltige Reaktionsprodukte dargestellt.

Die neue Methode eröffnet jedenfalls die Möglichkeit zur Isolierung charakterisierter Produkte und wird auch dort Schlüsse auf die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien zulassen, wo dies bisher unmöglich war. Wir haben sowohl reine Olefine in die neuen Verbindungen überführen, als auch die Methode zur Trennung von Gemischen ungesättigter und gesättigter Kohlenwasserstoffe benutzen können. Schließlich werden die neuen Umwandlungsprodukte auch zur Ortsbestimmung von Doppelbindungen und zur Konstitutionsaufklärung von Olefinen herangezogen werden können, da die Oximgruppe die Möglichkeit zur Umlagerung in leicht verseifbare Säureamide bezw. -alkyl-amide bietet, oder durch Reduktion in die NH_2 -Gruppe übergeführt werden kann.

Beschreibung der Versuche.

I. Zinkverbindungen aus Chlor-paraffin von 23 % Chlorgehalt.

Das Chlor-paraffin wurde in derselben Weise, wie es schon früher von Schaarschmidt und Thiele¹⁾ beschrieben worden ist, durch Einleiten von Chlor in Paraffin bei 150° bis zur gewünschten Gewichtszunahme dargestellt. Die Abspaltung der Salzsäure und Bildung des Olefins aus dem Chlor-paraffin findet beim Erhitzen auf 280—320° in ca. 1/2 Stde. statt. Durch Destillation erhält man ein zwischen 320—380° siedendes bräunlich-gelbes Öl, dessen Jodzahl bei 127 liegt.

Zur Herstellung des Anlagerungsproduktes von Stickstofftetroxyd an das Olefin wurde in das letztere bei etwa 15—20° unter guter Kühlung das Stickoxyd gasförmig eingeleitet. Das Stickoxyd wurde mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Aus 200 g Olefin wurden 292 g Nitrosat erhalten. Beim Einleiten muß vermieden werden, daß die Temperatur ca. 35° überschreitet, da sonst unter starker Selbsterwärmung und heftigem Schäumen Zersetzung eintritt. Es erscheint am vorteilhaftesten, das Anlagerungsprodukt sofort weiter zu verarbeiten, da beim Aufbewahren auch im Eisschrank unter Blasenbildung allmählich Weiterveränderung eintritt. Es stellt ein dickes, hellgelbes Öl dar. 700 g dieses Öles wurden nun in Alkohol gelöst, der in der Kälte mit Ammoniak gesättigt worden war, dann wurde unter allmählicher Zugabe von 260 g Zinkstaub am Rückflußkühler erhitzt. Die zunächst blutrote Lösung wurde zum Schlusse der Reaktion gelb. Der größte Teil des Alkohols wurde davon abdestilliert, die Masse in eine Reibschale gebracht, das Organische daraus mit Benzol extrahiert, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das Benzol abdestilliert. Der Rückstand stellte ein dunkelbraunes, halbfestes Produkt dar. Ausbeute 520 g.

Dieses Produkt wurde mit Aceton behandelt. Ein Teil löste sich dabei in der Kälte. Nach dem Abdestillieren des Acetons aus der Lösung blieb das Gelöste als dickes, braunes Öl zurück. Ausbeute 48 %.

0.2087 g Sbst.: 0.5702 g CO₂, 0.2043 g H₂O. — 0.2661 g Sbst.: 10.9 ccm N (15°, 760 mm).

Gef. C 74.49, H 10.86, N 4.8, O 9.85.

Der Analyse zufolge entfallen auf ein Stickstoffatom zwei Sauerstoffatome. Es könnte sich also um ein Oxy-oxim handeln.

60 g von diesem Öl wurden im Vakuum bei 12 mm Druck einer Destillation unterworfen. Dabei wurden drei Fraktionen aufge-

¹⁾ B. 53, II, 2128 [1920].

fangen. Die erste Fraktion (15 g) wurde zwischen 100—140° aufgenommen. Die Hauptmenge ging bei 125° über; dann stieg die Temperatur schnell. Die zweite Fraktion ging zwischen 140—180° als hellgelbes Öl über, welches im Ausflußrohr zu einer vaserin-artigen Masse erstarrte: 20 g.

Die dritte Fraktion wurde zwischen 180—200° aufgefangen. Sie stellte ein braunes Öl dar. Am Schlusse des Destillationsprozesses wurde eine Abspaltung geringer Mengen Wasser und Entwicklung von weißen Dämpfen beobachtet. Destillat 20 g. Zurück blieb ein Rest von 5 g.

Alle drei Fraktionen waren stickstoff-haltig und wurden auf ihre Ungesättigtheit geprüft.

I. Fraktion: Angew. Subst.: 0.1013 g.

Blinder Versuch: 48.6 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Richtiger » : 47.5 » »

Differenz 1.1 ccm Jodzahl: 13.32

II. Fraktion: Angew. Subst.: 0.1176 g.

Blinder Versuch: 48.6 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Richtiger » : 47.1 » »

Differenz 1.5 ccm Jodzahl: 15.63

III. Fraktion: Angew. Subst.: 0.1082 g.

Blinder Versuch: 48.6 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Richtiger » : 46.8 » »

Differenz 1.8 ccm Jodzahl: 20.41

Die Destillate stellten demnach keine ungesättigten Verbindungen dar. Der in der Kälte in Aceton unlösliche Teil bildete einen festen, dunkelgelben Körper, welcher in Benzol, Alkohol, Aceton, Äther und Salzsäure unlöslich war. Er löste sich sehr leicht, und zwar schon in der Kälte, in konz. Schwefelsäure, Eisessig und Ameisensäure, ferner auch sehr leicht in den oben erwähnten Lösungsmitteln, wenn man sie mit Eisessig ansäuerte.

Dieser Körper wurde mit Aceton in der Wärme behandelt. Dabei ging ein Teil in Lösung. Das Gelöste fiel beim Abkühlen quantitativ als gelber, flockiger Niederschlag aus. Ausbeute 10 %. Dieser gelblich gefärbte, in Aceton in der Wärme lösliche Körper wurde mehrere Male aus dem heißen Alkohol umkrystallisiert. Er stellte nachher einen leichten, weißen, paraffin-artigen Körper dar und war stickstoff-frei.

0.1981 g Subst.: 0.6134 g CO_2 , 0.2552 g H_2O .

Gef. C 84.47, H 14.32.

Der in Aceton in der Wärme unlösliche Körper war stickstoff- und zink-haltig und ließ sich auf keine Weise reinigen. In indifferenten Lösungsmitteln war er vollkommen unlöslich, in sauren zerfloß er vollständig. Ausbeute 42 %.

0.1706 g Sbst.: 0.4158 g CO_2 , 0.1230 g H_2O . — 0.2779 g Sbst.: 13 ccm N (18° , 760 mm). — 0.1297 g Sbst.: 0.0252 g ZnO .

Gef. C 66.47, H 8.0, N 5.4, Zn 15.6.

Der Körper enthält also wesentliche Mengen von Zink. Eine einheitliche Zusammensetzung ist jedoch nach dem Analysenresultat ausgeschlossen.

Wir sind nun, da das angewandte Produkt eine Mischung darstellte, zu einem Olefin bekannter Zusammensetzung übergegangen und wählten zunächst Cyclohexen.

II. Zinkverbindungen aus Cyclohexen.

An 100 g Cyclohexen, die in 100 ccm Petroläther gelöst waren, wurden 110 g in Petroläther gelöstes Stickstofftetroxyd bei 0° angelagert.

Das Additionsprodukt stellte ein dickflüssiges, grünes Öl dar, aus welchem sich ein weißer, krystallinischer Körper abschied. Die Krystalle wurden vom Öl getrennt, dann durch Umkrystallisieren in Eisessig gereinigt. Ausbeute 30 g. Die Analyse und die Untersuchung zeigte, daß dieser krystallinische Körper das Cyclohexenpseudonitrosit von Wieland¹⁾ war. Er schmolz scharf bei 145° .

Analyse des Pseudo-nitrosits:

0.1777 g Sbst.: 0.2959 g CO_2 , 0.1066 g H_2O . — 0.2030 g Sbst.: 16.2 ccm N (16° , 761 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_4$ (158.13). Ber. C 45.55, H 6.37, N 17.72.

Gef. » 45.43, » 6.71, » 17.39.

100 g des öligen Additionsprodukts wurden in 400 ccm 80-proz. Alkohols und 60 g Zinkstaub unter Rühren eingetropt und im Wasserbade gekocht, dabei wurde dauernd ein langsamer Strom Ammoniak zugeleitet. Die heiße Lösung wurde vom Zink abgesaugt und der Zinkrückstand mit heißem Alkohol nachgewaschen. Von dem Filtrat wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert. Die kalte, braune und klare Lösung wurde portionsweise mit Äther ausgeschüttelt.

a) Nach dem Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser fiel ein gelber Körper aus, der abgesaugt, mit verdünntem Alkohol nachgewaschen und bei 120° getrocknet wurde. Er war stark zinkhaltig, ließ sich aber weder durch Krystallisation noch durch Destillation reinigen. Ausbeute 30 g.

0.1761 g Sbst.: 0.2794 g CO_2 , 0.0864 g H_2O . — 0.1985 g Sbst.: 14.4 ccm N (18° , 757 mm). — 0.2873 g Sbst.: 0.06983 g ZnO .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Zn}$ (321.61). Ber. C 44.79, H 6.26, N 8.71, Zn 20.32.

Gef. » 43.29, » 5.49, » 8.47, » 19.52.

b) 5 g des zinkhaltigen Körpers wurden in Eisessig gelöst und in die warme Lösung bis zur vollständigen Ausfällung des Zinks Schwefelwasser-

¹⁾ A. 424, 71 [1921].

stoff eingeleitet. Das Zinksulfid wurde abfiltriert und mit Eisessig nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit Wasser versetzt und der ausfallende, flockige Niederschlag abgesaugt, mit viel Wasser nachgewaschen und bei 100° getrocknet. Ausbeute 2.5 g.

0.0881 g Sbst.: 0.1827 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1342 g Sbst.: 11.8 ccm N (19°, 759 mm).

C₆H₁₁O₂N (129.13). Ber. C 55.78, H 8.58, N 10.84.

Gef. » 56.57, » 7.59, » 10.26.

c) Die ätherische, klare Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein dunkelbraunes Öl zurück, das zinkfrei war. Es ließ sich nicht reinigen und war von ähnlicher Zusammensetzung wie der nach b) hergestellte zinkfreie Körper. Ausbeute 25 g.

0.1831 g Sbst.: 0.3825 g CO₂, 0.1183 g H₂O. — 0.1967 g Sbst.: 15.7 ccm N (17.5°, 762 mm).

C₆H₁₁O₂N (129.13). Ber. C 55.78, H 8.58, N 10.84.

Gef. » 56.99, » 7.23, » 9.40.

Die Analysen stellte uns zum Teil Hr. H. Paul freundlichst zur Verfügung.

III. Zinkverbindungen aus Ceten.

A. In 50 g Ceten wurden unter Kühlung 25 g (Theorie: 21 g) Stickstofftetroxyd, wie oben beim Olefin angegeben, eingeleitet. 75 g des Produkts wurden in alkoholischer Ammoniaklösung im Wasserbade unter Zugabe von 75 g Zinkstaub gekocht. Die heiße Lösung wurde vom Zink abgesaugt und das Zink mit heißem Alkohol nachgewaschen. Von dem Filtrat wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert. Die heiße, gelbe, klare Lösung wurde in eine Kältemischung eingestellt. Es krystallisierte ein gelber Körper aus, der abgesaugt, mit kaltem Alkohol nachgewaschen und getrocknet wurde. Er war zinkhaltig, ließ sich durch Krystallisation aus Alkohol gut reinigen und schmolz unscharf zwischen 90—93°.

a) Analyse des zinkhaltigen Niederschlages:

0.1832 g Sbst.: 0.4268 g CO₂, 0.1735 g H₂O. — 0.2076 g Sbst.: 7.1 ccm N (18°, 760 mm). — 0.1932 g Sbst.: 0.0263 g ZnO.

C₁₆H₃₂O₂NZn_{1/2} (302.02). Ber. C 63.79, H 10.30, N 4.65, Zn 10.63.

Gef. » 63.63, » 10.77, » 3.96, » 10.92.

b) das Filtrat des zinkhaltigen Körpers wurde eingedampft; als Rückstand verblieb ein fester, gelber Körper, der mit Alkohol gereinigt wurde und zinkfrei war: Ausbeute: 32 g.

Die Trennung verläuft annähernd quantitativ nur bei einer bestimmten Konzentration. Vorzügliche Ausbeuten wurden mit folgender Abänderung erzielt: Der Alkohol wurde ganz abdestilliert und der wachsartige Rückstand durch Verreiben mit Alkohol in annähernd

50 % eines krystallisierten, festen Körpers, der stark zinkhaltig war und 50 % eines in Alkohol löslichen zink-freien Produktes zerlegt.

0.2023 g Sbst.: 0.5207 g CO₂, 0.2221 g H₂O — 0.2186 g Sbst.: 11.2 ccm N (19°, 738 mm).

C₁₆H₃₃O₂N (271.34). Ber. C 70.83, H 12.18, N 5.17.

Gef. » 70.20, » 12.20, » 5.90.

c) 20 g des zinkhaltigen Körpers wurden in Eisessig gelöst und in die warme Lösung bis zur vollständigen Ausfällung des Zinks Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Zinksulfid wurde abfiltriert und mit Eisessig nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit heißem Wasser versetzt; es schied sich dabei ein fester Körper ab, der gewaschen, abfiltriert und getrocknet wurde. Dieser Körper war von ähnlicher Zusammensetzung wie der in Alkohol lösliche zink-freie Körper. Ausbeute: 14 g.

0.1930 g Sbst.: 0.5032 g CO₂, 0.2146 g H₂O. — 0.2548 g Sbst.: 11.3 ccm N (15°, 762 mm).

C₁₆H₃₃O₂N (271.34). Ber. C 70.83, H 12.18, N 5.17.

Gef. » 71.1, » 12.05, » 5.8.

B. $\frac{1}{2}$ Mol Ceten wurden in der dreifachen Menge Petroläther gelöst und auf -15° in Eis-Kochsalz-Gemisch abgekühlt. $\frac{1}{2}$ Mol N₂O₄, das in der zweifachen Menge Petroläther gelöst war, wurde unter langsamem Eintropfen an das Ceten bei -15 bis -8° angelagert. Das Additionsprodukt bildete eine hellgrüne Lösung, aus der sich ein weißer, krystallinischer Körper ausschied. Er wurde abfiltriert, mit Petroläther nachgewaschen, getrocknet und analysiert. Dieser Körper war Ceten-pseudonitrosit und schmolz scharf bei 85° .

Analyse des Pseudo-nitrosits:

0.1807 g Sbst.: 0.4300 g CO₂, 0.1750 g H₂O. — 0.1432 g Sbst.: 11.2 ccm N (21°, 768 mm).

C₃₂H₆₄O₆N₄ (600.72). Ber. C 63.94, H 10.74, N 9.32.

Gef. » 64.92, » 10.85, » 9.21.

60 g des frischen Additionsproduktes (300 ccm der eiskalten, hellgrünen Lösung) wurden, wie oben beim Cyclohexen angegeben, zu 180 ccm 85-proz. Alkohol und 50 g Zinkstaub eingetropf. Die heiße Lösung wurde vom Zinkrückstand abgesaugt und das Zink mit heißem Alkohol nachgewaschen. Der größte Teil des Alkohols wurde abdestilliert und die gelbe bis braune Lösung in eine Kältemischung eingestellt. Es fiel ein krystallisierter, gelber Körper aus, der abgesaugt, mit kaltem Alkohol nachgewaschen und getrocknet wurde. Zur Reinigung wurde er mehrmals aus Äther umkrystallisiert. Er erwies sich als stark zinkhaltig und hatte den Schmp. $80-81^\circ$.

a) Analyse des zinkhaltigen Niederschlages:

0.1790 g Sbst.: 0.4406 g CO₂, 0.1762 g H₂O. — 0.1894 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 754 mm). — 0.3105 g Sbst.: 0.0475 g Zn O.

$C_{32}H_{60}O_2N_2Zn$ (570.06). Ber. C 67.39, H 10.61, N 4.91, Zn 11.46.

Gef. » 67.15, » 11.01, » 4.48, » 12.26.

b) 10 g des zinkhaltigen Körpers wurden in Eisessig gelöst und in die warme Lösung bis zur vollständigen Ausfällung des Zinks Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das abfiltrierte Zinksulfid wurde mit Eisessig nachgewaschen. Das Filtrat schied beim Versetzen mit Wasser einen festen Körper aus, der mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit stark verdünnter Sodalösung und Wasser von 25° ausgewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet. Der größte Teil des Äthers wurde abdestilliert. Aus der Lösung erhielt man durch Einstellen in eine Kältemischung einen gelblichen, krystallinischen Körper, der abgenutscht und nochmals aus absol. Äther umkrystallisiert wurde. Ausbeute: 5 g.

0.1518 g Sbst.: 0.4227 g CO_2 , 0.1666 g H_2O . — 0.1635 g Sbst.: 7.6 ccm N (15.5° , 757 mm).

$C_{16}H_{31}ON$ (253.35). Ber. C 75.82, H 12.33, N 5.53.

Gef. » 75.97, » 12.28, » 5.46.

136. K. v. Auwers und K. Hüttenes: Über 3-Phenyl-indazol und 2-Oxy-3-phenyl-indazol.

(Eingegangen am 2. März 1922.)

Die Auffindung stereoisomerer 2-Acyl-Derivate von Indazolen¹⁾ legte die Frage nahe, ob auch die Indazole selber unter Umständen in räumlich verschiedenen Formen auftreten können. Von einem Indazol, dem 3-Phenyl-indazol²⁾, ist nun schon seit langem bekannt, daß es in 2 Modifikationen mit verschiedenen Schmelzpunkten vorkommt, doch wurde seinerzeit nicht festgestellt, welcher Art diese Isomerie ist. Wir haben daher das Studium dieser Verbindung wieder aufgenommen, um in erster Linie diese Frage zu lösen.

Gleichzeitig bot sich dabei Gelegenheit zu prüfen, ob die Gesetzmäßigkeiten, die bei der Alkylierung von Indazolen und ihrer Umwandlung in Carbonsäure-ester beobachtet worden waren, auch für dieses Indazol mit einem umfangreichen, negativen Substituenten in 3-Stellung zutreffen.

Weiter wurde die Untersuchung auf das interessante 2-Oxy-3-phenyl-indazol und sein Umlagerungsprodukt, dessen Struktur noch nicht erkannt war, ausgedehnt.

¹⁾ Auwers, B. 52, 1330 [1919]; Auwers und Duesberg, B. 53, 1179 [1920]; Auwers und Schwegler, B. 53, 1211 [1920].

²⁾ Auwers und Sondheimer, B. 29, 1255 [1896].