632. Eug. Bamberger und Rich. Seligman: Zur Oxydation der Oxime.

(Eingegangen am 30. October 1902.)

Unter den verschiedenen Producten, welche sich bei der Oxydation von Oximen mit Sulfomonopersäure bilden, befinden sich auch die Nitrokörper der Fettreihe¹⁾:

Als der Eine von uns diese Thatsache constatirte, stellte er zur Erklärung derselben die Hypothese auf, dass die primären Oxydationsproducte der Oxime Nitronensäuren (Isonitroverbindungen) sind und dass die Nitrokörper nachträglich durch Umlagerung der Letzteren erzeugt werden:

Diese Annahme, so einleuchtend sie von vornherein war, entbehrt bisher der experimentellen Begründung — begreiflicher Weise, denn die Mehrzahl der bekannten Nitronensäuren ist von so kurzer Lebensdauer, dass man kaum hoffen durfte, sie bei der (meist in kochender säurehaltiger Lösung vor sich gehenden) Oxydation der Oxime als Vorstufe der Nitroparaffine nachweisen zu können.

Wir versuchten jene Hypothese daher auf indirecte Weise zu begründen, indem wir als Oxydationsobject einen Aldoximäther, und zwar Benzaldoximmethyläther, wählten, in der Meinung, der aus demselben zu gewärtigende Nitronensäureester $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{NO}:\text{OCH}_3$ würde hinreichende Beständigkeit besitzen, um unter den in Betracht kommenden Versuchsbedingungen fixirbar zu sein. Der Versuch scheiterte an der unerwartet grossen Widerstandsfähigkeit des Benzaldoximäthers gegen das Caro'sche Reagens; dafür spielte uns der Zufall bei Gelegenheit einer grösseren Untersuchung über Oxydation von Oximen und Aminbasen eine viel einfachere Lösung des Problems in die Hände, indem er uns die relativ²⁾ grosse Beständigkeit gewisser Nitronensäuren vom Typus $\text{R}'>\text{C}:\text{NO}:\text{OH}$ kennen lehrte. Ueberlässt man

Acetophenonoxim, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}:\text{N}:\text{OH}$, oder

Aethylphenylketoxim, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}:\text{N}:\text{OH}$,

einige Secunden der Wirkung einer siedenden Sulfomonopersäurelösung, so verwandeln sie sich in die Nitronensäuren

¹⁾ Diese Berichte 33, 1782 [1900]; 34, 2023, 2263 [1901].

²⁾ Um Missverständnissen vorzubeugen, sei ausdrücklich hervorgehoben, dass auch diese Nitronensäuren äusserst veränderliche Körper sind — immerhin erhält sich bei ganz kurzer Oxydationsdauer so viel von ihnen, dass sie sich nachgewiesen werden können.

welche bei etwas längerer Versuchsdauer wieder verschwinden, um durch die isomeren Nitrokörper

ersetzt zu werden.

Bei der Oxydation von Aldoximen ist uns der Nachweis der Nitronsäuren als Zwischenglieder zwischen Oxim und Nitrokörper auch jetzt nicht gelungen; gleichwohl wird man nicht mehr zweifeln dürfen, dass die Nitronsäuren auch in diesem Fall die ersten Producte der Oxydation sind.

Oxydation von Acetophenonoxim.

Etwa 0.02 g Acetophenonoxim wurden im Reagensglas mit 2 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (= 0.018 g activem Sauerstoff) rasch angeheizt. Nachdem die Flüssigkeit 3—5 Secunden im Sieden erhalten war, wurde sie am Brunnen abgekühlt und ein Drittel sofort ausgeäthert (A_1). Der Rest blieb weitere drei Minuten unter Rückfluss im Sieden, um dann ebenfalls ausgeäthert zu werden. Das zweite Extract theilte man in gleiche Theile (A_2 und A_3).

A_1 und A_2 wurden durch Abkochen auf etwa $\frac{1}{4}$ ihres Volumens concentrirt und dann mit einem Tropfen ganz verdünnten Eisenchlorids versetzt; der Aether von A_1 färbte sich intensiv braunroth (typische Konowalowsche Reaction auf Nitronsäuren), derjenige von A_2 blieb farblos. Die Nitronsäure hatte sich während des drei Minuten dauernden Kochens in Phenylmethylnitromethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3).\text{CH}.\text{NO}_2$, umgelagert. Zur Erhärtung dieser Thatsache wurde A_3 ganz vom Lösungsmittel befreit und das rückständige, die Eisenreaction nicht zeigende Oel einige Augenblicke zum Zweck der Isomerisation mit einem Tropfen doppeltnormaler Lauge durchgeschüttelt; bei neuemehrigen Zusatz von Ferrichlorid fiel ein tiefbrauner Niederschlag (des nitronsauren Eisensalzes) aus, welcher mit charakteristisch bräunlich-kirschrother, sehr intensiver Farbe von Aether aufgenommen wurde. Bei grösserem Versuchsmaassstab lässt sich das Phenylmethylnitromethan leicht als farbloses, unter einem Druck von 11 mm bei 115—115.5° (corr.) siedendes Oel isoliren. Wir werden im Zusammenhang mit Anderem später über dasselbe berichten.

Die die Nitronsäure anzeigende Eisenreaction tritt mit so überzeugender Schärfe ein, dass eine Missdeutung ausgeschlossen erscheint; eine Verwechslung mit Hydroxamsäuren, an welche man allenfalls denken könnte, ist nicht möglich, da die Eisenfärbung der Letzteren eine ganz andere (violettstichige) Nuance besitzt und vor allem nicht beim Schütteln mit Aether in diesen übergeht. Wir haben uns überdies gelegentlich der Oxydation von 70 g Acetophenonoxim überzeugt, dass sich unter den Oxydationsproducten desselben keine Hydroxamsäuren befinden.

Oxydation des Aethylphenylketoxims.

Der Versuch wurde ganz nach Art des Vorigen ausgeführt. Als blieb zum Zweck der Isomerisation eine Minute lang mit einem Tropfen doppeltnormaler Lauge in Berührung. Sämmtliche, oben geschilderte Erscheinungen traten auch in diesem Fall — vielleicht in noch brillanterer Weise — auf. Zur Umlagerung der Nitronsäure in Aethylphenylnitromethan wurde ein Theil der Lösung etwas länger als beim Homologen (5–6 Minuten) gekocht.

Der Eine von uns hat bei früherer Gelegenheit¹⁾ die Scholl'sche Synthese der Pseudonitrole (aus Oximen und Stickstoffdioxid) durch die Annahme erklärt, dass die Oxime zunächst zu Nitronsäuren oxydirt und diese dann zu Pseudonitrolen nitrosirt werden:

Unsere heutigen Beobachtungen können als weitere experimentelle Bestätigung dieser Hypothese den früher mitgetheilten¹⁾ angereicht werden. Die in krystallisirter Form isolirbare Phenylmethylmethylen-nitronsäure²⁾, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}:\text{NO}:\text{OH}$, wandelt sich von selbst in kurzer Frist in das Pseudonitrol, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NO})\cdot\text{NO}_2$, um, indem ein Theil durch Selbstzersetzung die zur Nitrosirung erforderlichen Stickoxyde liefert.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

633. Eug. Bamberger: Ueber Imidochinole.

(Eingegangen am 30. October 1902.)

Paraalkylirte Hydroxylamine werden durch wässrige Schwefelsäure unter Abspaltung von Ammoniak in alkylirte Hydrochinone³⁾

umgewandelt, indem die folgende Reihe von Zwischenphasen⁴⁾ durchlaufen wird:

¹⁾ Diese Berichte 33, 1783 [1900].

²⁾ Durch Umlagerung des Nitrokörpers mit Natronlauge erhältlich.

³⁾ Diese Berichte 34, 3629, 3641, 3645, 3653 (1901). ⁴⁾ ibid. 3605–3622.