Mittheilung aus dem Laboratorium der Akademie
der Wissenschaften zu München.

Ueber Additionsreactionen mit nitrosen Gasen;

von *Heinrich Wieland*.

(Eingelaufen am 8. Mai 1903.)

Die Einwirkung der höheren Oxyde des Stickstoffs auf die Kohlenstoffdoppelbindung ist bisher fast ausschliesslich an *Kohlenwasserstoffen*, oder wo es sich um *sauerstoffhaltige*, fettaromatische Verbindungen handelte, an rein olefinischen Seitenketten, wie beim Safrol, Anethol u. a. studirt worden; es waren hauptsächlich Tönnies, Wallach, Angeli und in den letzten Jahren J. Schmidt, welche die Producte dieser Reaction, die sogenannten Nitrosite und Nitrosate, eingehend untersuchten. Für die aliphatische Reihe haben insbesondere Wallach¹⁾ und J. Schmidt^{1a)} am Amylen überzeugend dargethan, dass sich N_2O_3 und N_2O_4 als

an die Doppelbindung des Kohlenwasserstoffs anlagern: durch verschiedenartige Umsetzungen wurde klar bewiesen, dass eines der beiden Stickstoffatome direct, das andere durch Vermittelung von Sauerstoff am Kohlenstoff haftet, dass also *Ester* der salpetrigen und Salpetersäure vorliegen.

Geraume Zeit nachher hat A. Angeli eine zweite Klasse von Nitrositen in den Abkömmlingen *aromatischer Aether* von der Art des Safrols, Isosafrols, Anethols u. s. w. kennen gelehrt; durch Spaltung liessen sich daraus Producte erhalten, in denen mit aller Bestimmtheit für die beiden eingetretenen Gruppen

¹⁾ Diese Annalen **241**, 292; **245**, 243; **262**, 324.

^{1a)} Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3721.

Kohlenstoff-Stickstoffbindung festgestellt werden konnte, eine Thatsache, die die Aufstellung der Formulirung

veranlasste²⁾; neben anderen Eigenthümlichkeiten dieser Körperklasse, auf welche hier nicht näher eingegangen werden soll, war namentlich die leichte Wasserabspaltung, die zur Entstehung von Peroxyden

führte, dazu bestimmend.

Wie man sieht, handelt es sich also bei dieser zweiten Art von Nitrositen um Verbindungen, die von den von Wallach untersuchten Typen principiell verschieden sind; man würde sie deshalb vielleicht besser Pseudonitrosite nennen.

Später hat E. A. Sommer³⁾ am Styrol die Beobachtungen Angeli's bestätigt gefunden, und auch J. Schmidt hält für das von ihm entdeckte Stilbennitrosit⁴⁾ die Angeli'sche Formel für den besten Ausdruck seiner Constitution.

Auffallend war mir beim Studium der Literatur über diese Verbindungen, dass die wichtigen Klassen der ungesättigten Aldehyde und Ketone gar nicht, die der Säureester und anderer sauerstoffhaltiger Olefine nur ganz flüchtig auf ihr Verhalten gegen nitrose Gase⁵⁾ untersucht waren. So macht A. Angeli⁶⁾ einige spärliche Angaben über Nitrosite aliphatischer Carbon-

²⁾ Gazz. chim. **2**, 125 (1893); **2**, 188 (1895).

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1328; **29**, 356.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 624.

⁵⁾ Unter nitrosen Gasen ist das Gemisch von N_2O_3 und N_2O_4 verstanden, das sich aus Arsenik und Salpetersäure ($D = 1,38$) entwickelt.

⁶⁾ Gazz. chim. loc. cit.; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 595.

säuren, Gabriel⁷⁾ beschreibt eine Anzahl sogenannter Dinitrüre, die er durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Benzal-phtalid, Zimmtsäure und Nitrobenzalphtalimidin erhalten hat. Aus der Fähigkeit des Benzalphtaliddinitrürs,

sich durch Alkali mit Leichtigkeit in Phtalsäure, salpetrige Säure und Phenylnitromethan zu spalten, zieht Gabriel den Schluss, dass diesen höchst unbeständigen Dinitrüren die Constitution

zukomme, dass sie also von den zwei Mol. NO₂ das eine als Salpetrigesterrest, das andere in Form der Nitrogruppe an die Doppelbindung angelagert enthalten.

Erdmann⁸⁾ endlich hat aus Zimmtsäure und nitrosen Gasen Phenylnitroäthylen und Kohlensäure, aus Phenylmethacrylsäure Phenylpropylen erhalten.

Diese wenigen Thatsachen waren auf dem mich interessirenden Gebiete bekannt. Einestheils, um die in der kurzen Uebersicht gegebene Systematik der Nitrositverbindungen durch Untersuchung weiterer Typen auszubauen, andererseits in der Erwartung, zu noch unbekannten Nitrokörpern der gemischt-aromatischen Reihe zu gelangen, die nach anderen Richtungen hin von Wichtigkeit schienen, unternahm ich die hier zu beschreibende Arbeit.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1251, 1436; **19**, 837.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2771.

Als Untersuchungsobjecte habe ich die leicht zugänglichen Ketone, Aldehyde und Säureester der fettaromatischen Klasse ausgewählt, von denen sich krystallisirte Derivate erwarten liessen und deren Verhalten bei der theoretischen Bedeutung der ungesättigten Carbonylverbindungen und ihrer Additionsreactionen ein gewisses Interesse beanspruchte. Es sind dies:

Phenylisocrotonensäureester,

Benzal- und Dibenzylacetone,

Zimmtaldehyd,

Benzylacetophenon.

Von diesen Verbindungen sind nur der Phenylisocrotonester und, in ganz geringem Maasse, das Benzylacetone befähigt, neben Derivaten echter Nitrokörper mit nitrosen Gasen Nitrosite zu bilden; die übrigen versagten auf diese Reaction; sie lagern vielmehr die Bestandtheile des Stickstoffs- und -dioxyds in Form der freien Radicale -NO und -NO_2 unter directer Kohlenstoff-Stickstoffbindung in mannigfacher, zum Theil recht interessanter Weise an. Daraus geht als erstes Resultat der Untersuchung hervor, dass mit der Nachbarschaft stark negativer Radicale das Vermögen der Doppelbindung, unter Nitrositbildung mit nitrosen Gasen zu reagiren, erlöscht; der Typus des Benzylacetons scheint hierfür die Grenze zu bilden; der Zimmtaldehyd zeigt noch eine Spur von Neigung in der Bil-

dung eines Peroxyds, das aus einem Nitrosit hervorgegangen sein könnte und von dem noch unten die Rede sein wird.

Die Nitrosite des Phenylisocrotonesters und des Benzalacetons enthalten, wie aus einer Reihe von Spaltungsreactionen hervorgeht, die beiden Stickstoffatome an Kohlenstoff gebunden, gehören also zur Kategorie der von Angeli erforschten Vertreter dieser Klasse. Bemerkenswerth ist bei der Reaction dieser beiden Verbindungen, dass nur die Hälfte bzw. ein Viertel der angewandten Substanz in Nitrosit umgesetzt wird^{8a)}, der Rest dagegen sich in andersartiger Umsetzung verändert, dass also ein gradueller Unterschied gegenüber den rein olefinischen Ketten, die vollständig unter Nitrositbildung reagiren, zu constatiren ist; dies ist auf den Umstand zurückzuführen, dass die benachbarte C=O Doppelbindung die anders gerichtete Anlagerung der höheren Stickstoffoxydradical auf Kosten der Nitrositbildung begünstigt.

Halten wir die gemachten Beobachtungen mit dem in der Einleitung Gesagten zusammen, so ergibt sich eine systematische Auffassung für die Anlagerung nitroser Gase an die Kohlenstoffdoppelbindung: *Diese führt bei rein aliphatischen und hydroaromatischen Complexen zu echten Nitrositen und Nitrosaten vom Typus des Aethylnitrosits,*

von Semenow⁹⁾, des Amylennitrosits (bzw. -nitrosats),

und einer grossen Zahl von Terpenabkömmlingen.

Aus phenylsubstituirten Olefinen entstehen die Pseudonitrosite vom Typus des Anetholnitrosits,

^{8a)} Beim Benzalaceton gelang es überhaupt nur in wenigen Fällen, das Nitrosit zu erhalten.

⁹⁾ Jahresb. üb. d. Fortschr. d. Ch. 1864, 480.

und zwar schwächt sich die Bildungsfähigkeit in dem Grade ab, als die Negativität der benachbarten Radicale wächst: während die schwach negativ beeinflusste Aethylendoppelbindung des Phenylisocrotonesters,

noch leicht unter Nitrositbildung reagirt, lassen sich aus Körpern vom Typus des Benzalacetophenons,

auf keinem Wege Nitrosite erhalten; bei solchen Verbindungen werden in directer Reaction Nitro- und Oximidkörper gebildet. Der principielle Gegensatz zwischen rein aliphatischen und phenylirten Olefinen in ihrem Verhalten gegen nitrose Gase lässt sich am besten allgemein dadurch zum Ausdruck bringen, dass man dem benachbarten aromatischen Kern in seinem Einfluss auf die Kohlenstoffdoppelbindung eine stickstoffbindende Wirkung zuschreibt.

Auf Grund dieser Feststellungen habe ich mein Arbeitsgebiet in zwei Theile getheilt: der erste behandelt die nitrositbildenden Verbindungen, während im zweiten von den andersartigen Anlagerungsproducten und ihren Umsetzungen die Rede sein wird. Aus jener Abtheilung, deren noch nicht völlig abgeschlossene Resultate ich einer bald folgenden Mittheilung vorbehalte, habe ich nur das herausgenommen, was für die gegebene Kategorisirung nothwendig erschien; die vorliegende Abhandlung soll sich mit der Darstellung der mannigfachen Vorgänge beschäftigen, die die Bearbeitung des zweiten Theils

hervorgebracht hat; vor allem soll auf die Reaction des Benzalacetophenons und des Zimmtaldehyds näher eingegangen werden.

Die Reactionsproducte, die aus der Einwirkung nitrosen Gase auf das System

hervorgehen, gliedern sich im allgemeinen in drei Gruppen, von denen jede einer besonderen Wirkungsweise der höheren Stickstoffoxyde entspricht:

1) *Es lagert sich eine Nitrogruppe an das α - und eine Nitrosogruppe an das β -Kohlenstoffatom an; die so gebildete secundäre Nitrosogruppe lagert sich unter Aufrichtung des benachbarten Wasserstoffatoms in die Oximidogruppe um; es entsteht das Oxim eines β -Diketons, bezw. Ketonaldehyds, das mit Leichtigkeit Wasser abspaltet und in ein Isoxazol übergeht,*

Diese am Isoxazolkern nitrirten Phenylisoxazole zeigen im Gegensatz zu den nitrofreien Vertretern dieses so beständigen Ringsystems die Eigenschaft, durch Alkalien leicht in theilweise merkwürdiger Reaction aufgespalten zu werden. Beim Benzalacetophenon liess sich *vor* der Isoxazolbildung ein eigenthümliches complicirtes Additionsproduct festhalten.

2) *Es entstehen Producte vom Charakter der schon erwähnten Dinitrüre*

deren Eigenschaften am Benzalacetophenon genauer untersucht wurden; der Abbau dieser Körper führte zu α -Nitroketonen, die nach dieser Methode leicht darstellbar sind.

3) *Durch directe Nitrirung der Seitenkette entstehen ungesättigte Nitroverbindungen.* Es konnten auf diesem Wege die ersten Vertreter der ungesättigten¹⁰⁾ Nitroketone erhalten und die Eigenschaften dieser interessanten Verbindungen studirt werden.

Zum Theil vereinigen sich die Functionen der nitrosen Gase, wie sie sich sub 1 und 3 ausdrücken, indem in *einer* Reaction Anlagerung von N_2O_3 und Nitrirung der Seitenkette erfolgt.

Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass die erhaltenen Nitrosubstitutionsproducte der Seitenkette ebenfalls aus Anlagerungsproducten hervorgegangen sind, die sich eben während der Reaction unter intramolekularer Abspaltung weiter veränderten; auf diese Möglichkeit der Nitrirung durch höhere Stickstoffoxyde wird im Anhang eingegangen werden.

Bemerkenswerth ist ferner die Leichtigkeit, mit welcher das p-Kohlenstoffatom des der Aethylenbindung benachbarten Benzolkerns nitriert wird:

Im Allgemeinen geht aus diesem Ueberblick hervor, dass die Wirkungsweise der sogenannten nitrosen Dämpfe gegenüber der stark negativ beeinflussten Aethylen-doppelbindung den Functionen eines Gemisches von N_2O_3 und N_2O_4 entspricht, in dem die freien Radicale NO und NO_2 in Reaction treten. In *einem* Falle — bei dem primären Derivat des Benzalacetophenons (vergl.

¹⁰⁾ Das erste ungesättigte Nitroketon, dessen Nitrogruppe indessen nicht an der Doppelbindung steht, ist von C. Harries aus Nitroacetone und Benzaldehyd erhalten worden,

(diese Annalen **319**, 254).

unten) — muss man eine Dissociation von N_2O_3 in atomistischen Sauerstoff und zwei NO-Gruppen annehmen, gemäss dem Schema

über die Begründung dieser eigenthümlichen Anlagerungsreaction findet man das Nähere im speciellen Theile.

In die Sprache der Thiele'schen Partialvalenzentheorie übersetzt, spricht sich in dem experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit die Thatsache aus, dass die Kohlenstoffatome einer stark negativirten Aethylenbindung vermöge der Häufung von Partialvalenz mit der Fähigkeit ausgestattet sind, die höheren Stickstoffoxyde N_2O_3 und N_2O_4 unter Zerlegung in die freien Radicale -NO und -NO₂ *am Stickstoff direct* zu binden.

Hervorgehoben sei an dieser Stelle noch die auffallende Aehnlichkeit, die die Nitrogruppe — als Complex betrachtet — in den hier untersuchten Nitrocarbonylverbindungen mit den Halogenen zeigt; sie wird bei der Beschreibung der einzelnen Reactionen deutlich in die Augen fallen.

Die hier gegebenen Gesichtspunkte mögen als zusammenfassende Einleitung genügen; bei der Mannigfaltigkeit der entstandenen Reactions- und Umsetzungsproducte ist es mit Rücksicht auf das leichtere Verständniss gerathener, im Speciellen auf die Reactionen einzugehen. Es sollen daher die Derivate der untersuchten Verbindungen, wie sie im Gange der Reaction entstehen, besprochen werden.

Theoretischer Theil.

I. Ueber das Benzalacetophenon.

a. Das primäre Product.

Behandelt man Benzalacetophenon in Benzollösung unter starker Kühlung mit nitrosen Gasen, so erhält man nach einiger Zeit Krystalle einer neuen Verbindung, in der nach den Analysen auf zwei Mol. des Ketons der stöchiometrische Werth N_6O_{11} sich addirt hat, wobei also zwei Mol. Benzalacetophenon zu einem Mol. des neuen Körpers zusammengetreten sind.

Die Erforschung der Constitution dieses complicirten Körpers bereitete anfangs grosse Schwierigkeiten, bis es gelang, ihn in mehreren Phasen zu bekannten Verbindungen abzubauen. Zuerst wurde durch Reduction mit Zinn und Salzsäure und mit Jodwasserstoff festgestellt, dass alle sechs Stickstoffatome sich in directer Bindung mit Kohlenstoff befinden; des weiteren wurde durch Oxydation mit Permanganat ein Gemisch von p-Nitrobenzoësäure und Benzoësäure erhalten und so für eine Nitrogruppe die p-Stellung an je einem Benzolkerne festgelegt.

Ueber die Vertheilung der übrigen Stickstoffreste gab die Zerlegung mit Alkalien Aufschluss: Während sich die Verbindung in kaltem Alkali ohne Zersetzung auflöst, zerfällt sie in der Wärme glatt in Benzoësäure, Wasser und das Oxim des von Thiele und Haeckel¹¹⁾ entdeckten p-Nitro- α -nitroacetophenons:

Daraus geht hervor, dass sich N_2O_3 als NO und NO_2 an die Doppelbindung des Benzalacetophenons addirt hat:

¹¹⁾ Diese Annalen **325**, 18.

Nachdem durch diese Thatsachen der Ort der Stickstoffgruppen festgelegt war, war die Frage zu beantworten, in welcher Weise die zwei Mol. des Ketons zu dem bimolekularen Körper sich vereinigt hatten. Die Lösung ergab sich bei der Untersuchung zweier halb molekularer Anhydride, die sich unter gewissen Verhältnissen aus dem primären Körper bilden. So entstehen aus dessen ätherischer Lösung mit Ammoniak in glatter Reaction unter Elimination von einem Mol. Wasser zwei Mol. eines ebenfalls alkalilöslichen Körpers, der in der Wärme auch die Umsetzung in Benzoësäure und das erwähnte Oxim erleidet:

Dieses erste Anhydrid ist also ohne Zweifel eine Benzoylverbindung des Dinitroacetophenonoxims und zwar, da es sich durch weitere Wasserentziehung in ein Isoxazol der Form

überführen lässt, das entsprechende Keton:

Das erwähnte Isoxazol entsteht äusserst leicht, unter Uebergehung des ersten Anhydrids, aus dem primären Producte.

Aus diesen Beziehungen geht hervor, dass in dem primären Producte zwei Mol. Benzalacetophenon durch ein Sauerstoffatom ätherartig miteinander verbunden sind. Wir kommen daher zu folgenden zwei Möglichkeiten für seine Constitution:

Die Wahl zwischen diesen beiden Formeln war experimentell nicht ohne Weiteres zu treffen; indessen glaube ich, aus der Betrachtung des Reactionsverlaufes und aus der Analogie mit einem ähnlichen Vorgange Formel II ausschliessen und Formel I mit grosser Wahrscheinlichkeit als die richtige annehmen zu können.

Es wäre nicht wohl einzusehen, warum bei einer derartigen Reaction, die im Allgemeinen in wasserfreiem Lösungsmittel vor sich geht, eine Nitrosogruppe sich hydratisiren sollte; es ist mir kein Fall bekannt, in dem ein solches Hydrat sich bildet. Ein weiterer, sehr gewichtiger Einwand gegen Formel II liegt in dem Ausbleiben jeder Ketonreaction; von einem Körper mit der Gruppe

wäre zu erwarten, dass er, wie Thiele und Haeckel beim Nitroacetophenon¹²⁾,

gezeigt haben, ein Phenylhydrazon, oder aber, wie das erste Anhydrid, dem mit Bestimmtheit die Formel

¹²⁾ Diese Annalen **325**, 12.

zukommt, unter Aufspaltung Benzoylphenylhydrazid,

und das Oxim des Dinitroacetophenons geben würde; statt dessen tritt mit Phenylhydrazin schon in Aetherlösung nach kurzer Zeit Wasserabspaltung und Bildung des Isoxazols ein.

Hingegen ist, wenn wir uns wieder der Formel I zuwenden, die Entstehung der Enolform

im Gange der Reaction nicht ausgeschlossen:

Dass der der Aethylenbindung benachbarte Benzolkern höchst wahrscheinlich durch intermediäre Verschiebung seiner Doppelbindungen betheiligt ist, dass also die p-Nitrogruppe nicht einer einfachen Nitrirung ihre Entstehung verdankt, konnte ich zeigen, indem ich das p-Nitrobenzalacetophenon¹³⁾,

unter den verschiedensten Bedingungen der Einwirkung nitroser Gase unterwarf, ohne die hier behandelte Verbindung erhalten zu können. Nehmen wir also die Möglichkeit der Enolbildung in irgend einer Phase der Reaction an, so stellt sich der Vorgang als eine Addition von N_2O_3 an zwei Doppelbindungen dar:

Die Nitrosogruppen werden dann weiter zu Nitrogruppen oxydirt, wie dies ja an vielen Beispielen bekannt ist.

¹³⁾ Dissertation München 1901, Seite 34.

Einen Fall ähnlicher Anlagerung hat J. Schmidt¹⁴⁾ beim Phenanthren entdeckt: auch hier führt die Einwirkung nitroser Gase zu einem nitrirten Aether, der ebenso, wie meine Verbindung, leicht Wasser abgespalten und dabei in Nitrophenanthren übergeht:

Sind die gegebenen Deductionen richtig, so hätten wir in der neuen Verbindung den ersten Vertreter einer neuen Klasse von Körpern vor uns, die man sich durch äussere Wasserabspaltung aus zwei Mol. eines hydratisirten Ketons oder Aldehyds entstanden denken kann. Für das einfachste hypothetische Anfangsglied dieser Reihe, das Derivat des Formaldehyds,

möchte ich den Namen *Methyloloxyd* vorschlagen.

Diese Gruppe steht in der Mitte zwischen alkoholischen Aethern und Säureanhydriden:

Aethyläther

α -Aethyloloxyd

Essigsäureanhydrid.

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3252.

Die grosse Unbeständigkeit der Aldehyde und Ketone in der Hydratform macht wohl die Existenz der einfachen Körper dieser Gruppe unmöglich. Welche Verhältnisse, ob vielleicht die Begünstigung der Hydratform in Folge der Nachbarschaft stark negativer Complexe, wie im Falle der Mesoxalsäure, des Chlorals, des Diphenyltriketons, im Verein mit einem gewissen Bestreben des Benzalacetophenons¹⁵⁾ und derivirender Körper¹⁶⁾, dimolekular zusammenzutreten, Ursachen dieser unerwarteten Bildung sind, lässt sich vorerst nicht feststellen¹⁷⁾.

Die Anhydride.

Wie schon oben angeführt, spaltet die neue Substanz äusserst leicht Wasser ab, um in das nitrierte Isoxazol,

überzugehen. Diese Umsetzung vollzieht sich mit den meisten Reagentien, beim Behandeln mit Eisessig, Acetanhydrid, Benzoylchlorid, Chlorphosphor, Jodwasserstoff zum Theil, concen-

¹⁵⁾ Dissertation München 1901, Seite 14.

¹⁶⁾ Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1970 (1883).

¹⁷⁾ Bei der grossen Neigung des Stickstoffsquioxids, Bisnitrosoverbindungen zu bilden, wäre es nicht ganz ausgeschlossen, dass sich in dem discutirten Körper die beiden Nitrosogruppen zu einer Bisnitrosogruppe vereinigt hätten:

jedoch liessen sich keine experimentellen Anhaltspunkte für diese Annahme finden.

trirter Schwefelsäure, aromatischen Basen, Brom und vielen anderen, zum Theil auch beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, dagegen bleiben Aether, Methylalkohol, Aceton und Benzol auch in der Hitze einige Zeit ohne Einwirkung.

Das Nitroisoxazol ist ungemein beständig: es wird von Chromsäure und Eisessig und auch von Permanganat selbst bei längerem Kochen, von concentrirter alkoholischer Salzsäure und Bromwasserstoff-Eisessig (im Einschlussrohre während mehrerer Stunden auf 200° erhitzt) nicht verändert; ebensowenig von Chlorphosphor und Hydroxylamin. Phenylhydrazin wird in der Hitze oxydirt: es entstehen Benzol, Stickstoff und Ammoniak, daneben ein carminrother — wahrscheinlich Azo- — Körper, der nicht untersucht wurde.

In wässrigem Alkali auch in der Hitze unlöslich, wird die Verbindung durch alkoholisches Kali beim Erwärmen unter Aufnahme von Alkohol und Wasser in Benzoëster und Dinitroaceto-phenonoxim übergeführt:

Diese glatte Oeffnung des sonst so beständigen Isoxazol-rings ist befremdend und bis jetzt bei Systemen von derartig ausgeprägt aromatischem Charakter unbekannt¹⁸⁾. Die Ursache

¹⁸⁾ Das analoge Derivat (vergl. Dissertation München 1901, Seite 41)

lässt sich längere Zeit mit alkoholischem Kali kochen, ohne verändert zu werden.

hierfür liegt meines Erachtens in dem stark negativen Charakter der Substituenten, namentlich der Nitrogruppe, die mit der Neigung, saure Functionen zu übernehmen, dem Molekül eine gewisse Spannung und Unbeständigkeit gegenüber Alkalien verleiht. Es handelt sich wohl in der ersten Phase um eine Anlagerung von alkoholischem Alkali an die Doppelbindung

wir werden ähnlichen Verhältnissen später wieder begegnen.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wird das Nitroisoxazol in den entsprechenden Amidokörper

übergeführt, die gleiche Base, die auch bei der Reduction der primären Verbindung entsteht. Die Base hat schwach säurebindende Eigenschaften und ist als cyklisch-aromatischer Körper von grosser Beständigkeit gegen Basen und Säuren. Bei der Oxydation mit Permanganat bildet sich Blausäure, von Nitrit wird das Chlorhydrat, wie zu erwarten, in einen gelben Diazokörper verwandelt.

Das Nitroisoxazol bildet die zweite Phase der Wasserabspaltung aus dem Methyloxydabkömmling; intermediär ist die Entstehung des β -Diketonmonoxims,

anzunehmen. Dieses Stadium ist indessen in keinem der angeführten Fälle aufzuhalten; nur mit ätherischem Ammoniak war es möglich, das erste Anhydrid zu fassen. Seine Constitution wird einwandfrei bewiesen durch die Zerlegung mit Alkali in Benzoësäure und Dinitroacetophenonoxim, mit Säuren in Benzoësäure, Dinitroacetophenon und Hydroxylamin,

durch diese Anziehung der Nitrogruppe wird das sonst leicht bewegliche Wasserstoffatom in einer mittleren Gleichgewichtsstellung festgehalten, die Ketonform wird beständig und die Anhydrisirung zum Isoxazol kann nicht erfolgen. Von einem ähnlichen Fall der Rivalität zwischen zwei salzbildenden Gruppen, die auch zu einer neutralen Mittelstellung des säurebildenden Wasserstoffatoms führt, wird bei einem anderen secundären Nitroketon der Form

weiter unten die Rede sein.

Der Mechanismus der Wasserabspaltung.

Das eigenartige Verhalten des Ammoniaks bei der Anhydrisirung des primären Körpers, das im Widerspruche mit der Wirkungsweise aller anderen Reagentien steht, drängt die Frage nach der Natur und Ursache dieses Vorgangs auf. Man wird kaum geneigt sein, einen verschiedenen Verlauf der Wasserabspaltung anzunehmen, derart, dass der Brückenwasserstoff mit den Hydroxylwasserstoffatomen austritt, sodass unmittelbar die freie Ketoform entstünde:

während im Falle der Isoxazolbildung der Wasserstoff von den α -Kohlenstoffatomen weggenommen wird, wobei sich die freie Enolform bildet, die sofort weiter anhydrisirt wird:

Vielmehr glaube ich die Ursache der abweichenden Reaction in der katalytischen Wirkung starker Basen, in den Lösungen tautomerer Körper einen Gleichgewichtszustand der möglichen tautomeren Formen hervorzubringen, suchen zu sollen, einer Wirkung, auf die zuerst L. Knorr²⁰⁾ bei den β -Keton-säureestern,

aufmerksam gemacht, und die später F. Straus²¹⁾ auch für die reine Kohlenstoffdoppelbindung an verschiedenen Lactonen nachgewiesen hat:

In beiden Fällen haben wir es mit der Schiebung einer Doppelbindung zu thun.

Wir müssen uns vorstellen, dass in unserem Falle das Ammoniak in erster Linie, ebenso wie die früher erwähnten

²⁰⁾ Verhandlungen der Naturforscherversammlung 1899, II, 121.

²¹⁾ Dissertation München 1901, Seite 22; vergl. auch J. Thiele, diese Annalen **319**, 148.

Reagentien, aus dem primären Körper Wasser abspaltet und in der Lösung das freie Enol

bildet.

Hier setzt die katalytisch-umlagernde Tendenz des Ammoniaks ein, die einen Gleichgewichtszustand zwischen Keto- und Enolform herzustellen bestrebt ist:

Der Umstand, dass die Ketoform, als in Aether unlöslich, sofort bei ihrer Bildung dem Gleichgewichte entzogen wird, gestaltet den Process factisch zu einer Ketisirung des Enols, ebenso wie umgekehrt in mehreren bekannten Fällen die Lösung einer Ketoform durch Natriumäthylat glatt in die (unlösliche) Natriumverbindung des entsprechenden Enols übergeführt wird.

Wenn in unserem Falle neben 85—90 pC. des Ketons 10 bis 15 pC. an Isoxazol gebildet werden, so rührt dieses davon her, dass mit der ketisirenden Wirkung des Ammoniaks der Process der Wasserabspaltung aus dem Enol Hand in Hand geht, derart, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten für die beiden Vorgänge im Verhältniss der gebildeten Reactionsproducte stehen. Wenn sich bei der Wasserabspaltung durch die anderen Reagentien keine Spur des Ketons erhalten liess, sondern quantitativ das Isoxazol gebildet wird, so liegt der Grund dafür meines Erachtens darin, dass die — immerhin vorhandene²²⁾ — katalytische Wirkung in diesen Fällen gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit der Isoxazolbildung verschwindend klein ist.

Die eben beschriebenen Reactionen verlaufen völlig glatt, die entstehenden Körper zeichnen sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus.

Zur Uebersicht über die etwas complicirten Umsetzungen gebe ich das beigefügte Formelbild.

²²⁾ Vergl. L. Knorr, loc. cit.

b. Das p-β-Dinitrobenzalacetophenon.

Der zweite Theil der Producte aus Benzalacetophenon und nitrosen Gasen stellt ein orangegelbes Oel von grosser Viscosität, beinahe harzartigem Habitus dar; es zeigt eine ausserordentliche Zersetzlichkeit in allen warmen Lösungsmitteln und liess sich auf keine Weise unverändert in krystallisirte Form bringen. Wie sich herausstellte, ist das Oel keine einheitliche Verbindung; es enthält in geringer Menge einen schön krystallisirenden Körper gelöst, der sich mit Aether davon trennen lässt. Darin sind zwei Wasserstoffatome des Benzalacetophenons durch zwei Nitrogruppen ersetzt. In der Erwartung, es würde die Seitenkette völlig nitriert und das ungesättigte Dinitroketon

entstanden sein, wurde ich getäuscht, da ich bei der Oxydation mit Chromsäure neben Benzoësäure p-Nitrobenzoësäure isoliren konnte; eine Nitrogruppe fand also ihren Platz in der p-Stellung von einem der beiden Benzolkerne. Dass das andere NO₂ auch als echte Nitrogruppe — und zwar an der Seitenkette — der Verbindung angehört, bewies die Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure; sie führte zu einer Base C₁₅H₁₂N₂O.

Die Entscheidung nun, ob das α- oder β-Kohlenstoffatom der Seitenkette nitriert war, brachte eine überraschende Spaltung mit heissem verdünntem Alkali. Trägt man nämlich das Dinitroketon in heisse Natronlauge ein, so macht sich ein eigenthümlich süsslicher, nitrilartiger Geruch bemerkbar, der einem wasserdampfgefährlichen Körper angehört. Durch passende Versuchsordnung konnte er isolirt und durch Analyse, Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als p-Nitrophenylacetylen identificirt werden. Sein Verhalten stimmte ganz mit der Beschreibung überein, die Müller²³⁾ und Drewsen²⁴⁾ von ihm geben: er

²³⁾ Diese Annalen **212**, 133.

²⁴⁾ Diese Annalen **212**, 158.

bräunt sich beim Stehen an der Luft, bildet mit ammoniakalischer Silberlösung ein gelbes Silbersalz, mit Kupferchlorür ein ziegelrothes Kupfersalz, beide von schwach explosivem Charakter; zum Ueberfluss wurde das Präparat noch mit Permanganat zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt und diese durch den Schmelzp. 232° nachgewiesen.

Ausserdem wurden bei der Spaltung, neben nicht untersuchten, wohl polymeren Stoffen, salpetrige Säure, Benzoësäure und p-Nitrobenzoësäure erhalten. Im Wasserdampfdestillate fand sich neben dem Acetylen ein schwach gelb gefärbtes Oel, das in der Kälte erstarrte und den charakteristischen Geruch des Acetophenons besass.

Wir haben es also mit zwei nebeneinander verlaufenden Spaltungen zu thun, die der zweiten Nitrogruppe mit aller Bestimmtheit ihren Ort in der β -Stellung zum Carbonyl anweisen und auch über den Platz der p-Nitrophenylgruppe keinen Zweifel lassen.

Bei der zweiten Spaltung wäre als Zwischenproduct ein Nitroaldehyd der Constitution

anzunehmen, der, als Analogon der Säurehaloide, natürlich sofort zur entsprechenden Carbonsäure und zu salpetriger Säure verseift wird.

Die erste Spaltung ist bemerkenswerth, weil sie den ersten Uebergang aliphatischer Nitroverbindungen in Acetylene darstellt. Wir haben dabei intermediär ohne Zweifel die Bildung des entsprechenden Acetylenketons

anzunehmen, das unter dem Einflusse des Alkalis leicht in Benzoë-säure und Nitrophenylacetylen zerfällt ²⁵⁾). Durch diese Reaction wird die Nitrogruppe in ihrem Verhalten den Halogenen ausserordentlich nahe gebracht. Der Vergleich mit den entsprechenden β -Halogencarbonylverbindungen, sowohl der gesättigten, wie auch der Aethylenreihe, bringt eine auffallende Aehnlichkeit. Stellen wir die

nebeneinander, so finden wir eine vollkommene Analogie in der Leichtigkeit, mit der Chlor-, Brom- und Nitrowasserstoff abgespalten werden.

Diese Uebereinstimmung dehnt sich auch auf die α -Reihe aus, die z. B. im Falle der α -Bromzimmtsäure durch weit höhere Beständigkeit des Halogenatoms ausgezeichnet ist; wie wir sehen werden, lässt sich aus dem später zu beschreibenden ungesättigten α -Nitroketon in keiner Weise salpetrige Säure abspalten: bei allen Zerlegungen bleibt die Nitrogruppe am Kohlenstoff haften.

Das p-Nitro- β -nitrobenzalacetophenon löst sich in alcoholischem Kali sofort unter Dunkelrothfärbung, wobei ätherartige Spaltungsproducte sich bilden, die wegen Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnten; ein Theil indessen lässt sich aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern unverändert zurückerhalten.

²⁵⁾ Vergl. Moureu und Delange, Bull. Soc. chim. **1**, 420 (1901); auffallend ist die Unbeständigkeit des Nitroacetylenketons gegenüber dem nicht nitrirten, das erst nach fünf- bis sechsstündigem Kochen mit Alkali sich spaltet.

Der an sich neutrale Körper geht dabei wohl, ähnlich wie das Phenylnitroäthylen,

unter Addition von Kaliumalkoholat in das Kaliumsalz einer salzbildenden Form über, die als freie Wasserstoffverbindung — also beim Ansäuern — sofort wieder in Alkohol und den Ausgangskörper zurückzerfällt:

Von ähnlichen Verhältnissen wird später noch die Rede sein.

Reduction.

Diese Constitutionsbestimmung findet eine weitere Stütze in der Natur des oben erwähnten Reductionsproducts, einer Base, für die bei ihrer grossen Beständigkeit gegen Säuren und gegen Alkalien und bei ihrem schwach basischen Charakter ringförmige Structur anzunehmen war. Die von Anfang an sehr wahrscheinliche Formulierung als Isoxazolderivat,

konnte mit voller Sicherheit bewiesen werden.

Als nämlich der auf anderem Wege dargestellte Nitro-

für den allerdings die Stellung des nitrirten Benzolkerns nicht festgestellt war, der Reduction unterworfen wurde, resultirte

eine Base, deren Identität mit der in Frage stehenden durch Schmelzpunkt, Mischprobe und Eigenschaften bestimmt nachgewiesen werden konnte.

Die Bildungsweise der Isoxazolbase aus dem ungesättigten Nitroketon steht im Einklange mit den Erfahrungen, die kürzlich Bouveault und Wahl ²⁶⁾ bei der Reduction des Phenyl-nitroäthylens,

mit amalgamirtem Aluminium gemacht haben: sie gelangten dabei zum Oxim des Phenylacetaldehyds,

ein Resultat, das auf den ersten Anblick analogielos erscheint, das indessen eine schöne Bestätigung für die Thiele'sche Additionsregel bildet.

Die Reaction stellt in der ersten Phase eine einfache Wasserstoffanlagerung in 1,4-Stellung dar nach dem Schema

der intermediär entstandene Isonitrokörper wird dann zu dem stabileren Oxim weiter reducirt.

Bei dem hier behandelten ungesättigten Nitrokörper ist ebenfalls in erster Linie das β -Diketonmonoxim,

entstanden zu denken, das sich sofort anhydrisirt.

²⁶⁾ Compt. rend. 1902, **1**, 2, 1147.

Wir haben übrigens eine Analogie für derartige Reducionsvorgänge auch bei anorganischen Körpern in der Bildung der untersalpetrigen Säure aus Nitriten mittelst Natriumamalgam. Wenn wir uns das Nitrit in der tautomeren Nitroform

constituirt denken, wozu verschiedene Anhaltspunkte chemischer Art berechtigen, so lässt sich die Reduction vielleicht als eine Aufeinanderfolge zweier 1,4-Additionen an zwei Mol., die einander durch Partialvalenz genähert sind, darstellen:

In der ersten Phase würde die Partialvalenzenbindung zur directen N-N-Bindung, die dann bei der weiteren Addition in die Stickstoffdoppelbindung überginge. Wir kommen also hier ebenso wie in den erörterten organischen Beispielen zu einem Oxim und zwar, da eine andere Bindungsmöglichkeit fehlt, zu der polymeren Oximgruppe selbst, zum Dioximid oder der untersalpetrigen Säure

Als ein ähnlicher Vorgang dürfte die Pinakonreduction von Ketonen aufzufassen sein

c. Das Benzalacetophenondinitrür.

Das p-Nitro- β -nitrobenzalacetophenon ist nur in geringer Menge (3—5 pC.) in dem schon erwähnten Oel gelöst; im Uebrigen stellt das Oel ein einheitliches chemisches Individuum dar und zwar, wie Analysen von einem sorgfältig behandelten Material zeigten, das Product der Addition von N_2O_4 an das Benzalacetophenon. Es war anfangs ziemlich mühsam, der sehr zersetzlichen Substanz näher zu kommen, die meisten Umsetzungen führten zu Benzoësäure, salpetriger Säure, Blausäure, Stickoxyd und Benzaldehyd. Beim Stehen im Vacuum einige Zeit beständig, zersetzt es sich an der Luft unter Trübung in Benzoësäure, Blausäure, Oxyde des Stickstoffs und Wasser; aus der tiefrothen Lösung in Alkalien liessen sich unter den gewöhnlichen Bedingungen nach dem Ansäuern auch nur die angeführten Verbindungen erhalten; mit Phenylhydrazin und Anilin reagirt das Oel schon in der Kälte in Aetherlösung stürmisch: die Producte sind schwärzliche Harze, mit Phenylhydrazin entsteht eine geringe Menge Benzoylphenylhydrazin.

Bei der Destillation im Vacuum tritt bei 110° heftige Zersetzung ein; neben Gasen entweichen Wasserdampf, Benzaldehyd, bei höherer Temperatur sublimirt Benzoësäure in mehr als 50 pC. von der Menge des angewandten Oels über; daneben destillirten geringe Antheile eines gelben, äusserst stechend riechenden Oels über, dessen Zusammensetzung wegen Mangel an Material nicht festgestellt werden konnte; es ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, löst sich in alkoholischem Kali mit gelbrother Farbe — in wässrigem nicht — und giebt keine Kuppelreaction mit Diazobenzolsulfonsäure.

Reaction mit Alkohol.

Die erste Umsetzung, die zu einer isolirbaren Verbindung führte, war die mit heissem Alkohol. Erwärmt man das Oel einige Zeit damit, so entweichen Ströme von Gas, die sich — von Alkoholdämpfen durch fractionirte Kühlung getrennt — in

einer stark gekühlten Vorlage condensirten und als Aethylnitrit (Diazotirung von Anilin, Flüchtigkeit, Geruch) und Blausäure (als Cyansilber und Berliner Blau nachgewiesen) verriethen. Die Blausäure verdankt ihre Entstehung einer Zersetzung des Oels in Benzoësäure, Benzoëster, etwas Benzaldehyd, Oxyde des Stickstoffs und intermediär wohl Formoxim,

das nach den Untersuchungen von Hantzsch^{26a)} als Zwischenstadium bei der intramolekularen Zersetzung aliphatischer Nitrokörper anzunehmen ist und spontan in Blausäure und Wasser zerfällt. Wir haben es also bei dieser inneren Spaltung mit einer intramolekularen Oxydationswirkung der beiden NO₂-Gruppen zu thun, die die Sprengung des Moleküls veranlasst; auf ähnliche Beziehungen hat Nef²⁷⁾ bei der Selbstzerlegung aliphatischer Nitroverbindungen hingewiesen.

Dieser ersten Richtung der Veränderung des Oels durch heissen Alkohol schliesst sich eine zweite an, welche die Bildung des Aethylnitrits erklärt: nach längerem Stehen krystallisiren nämlich aus der Lösung grosse, farblose Tafeln aus, die leicht zu reinigen waren und in denen sich eine NO₂-Gruppe durch Aethoxyl -OC₂H₅ ersetzt erwies. Der neue Körper war seiner Beständigkeit und seinen Eigenschaften nach mit Bestimmtheit als ein Aethoxynitrobenzylacetophenon aufzufassen, in dem die Stellung der Aethoxyl- und der Nitrogruppe unbekannt waren; er war ohne Zweifel aus einer Abspaltung von salpetriger Säure und Anlagerung von Alkohol an die entstandene Doppelbindung hervorgegangen. Aus der Löslichkeit des Körpers in Alkalien ging hervor, dass eine secundäre Nitrogruppe sich im Molekül befinden, dass also Nitro- und Aethoxygruppe an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehen mussten.

^{26a)} Diese Annalen **222**, 63.

²⁷⁾ Diese Annalen **280**, 269; vergl. auch Behrend und König, ebenda **263**, 223.

Verhalten gegen Ammoniak.

Die endgültige Ortsbestimmung wurde durch eine Spaltung erreicht, die das Oel mit ätherischem Ammoniak erleidet; es scheidet sich dabei ein schön krystallisirtes Ammoniumsalz aus, während im Aether Benzaldehyd gelöst bleibt. Schüttelt man einen Theil des Reaktionsgemisches mit Wasser aus und säuert an, so zeigt starke Jodabscheidung aus einer Jodkaliumlösung an, dass auch salpetrige Säure entstanden ist. Das Ammoniumsalz gab beim Ansäuern eine farblose Säure, die aus heissem Wasser in prächtigen, flachen Nadeln, aus Alkohol in dünnen Tafeln krystallisirte und sich durch Analyse, Schmelzpunkt und Eigenschaften als identisch mit dem von Lucas²⁸⁾ entdeckten, von Thiele und Haeckel²⁹⁾ auf neuem Wege dargestellten und zugänglich gemachten α -Nitroacetophenon

zeigte.

Damit war für den Aethoxylkörper die Formel

festgestellt.

Es war ferner für das Oel mit Bestimmtheit nachgewiesen, dass sich bei seiner Bildung aus Benzalacetophenon ein NO_2 als echte Nitrogruppe an das α -Kohlenstoffatom angelagert hat, und ausserdem ergab sich mit grosser Wahrscheinlichkeit die Natur der zweiten NO_2 -Gruppe als Nitritrest:

²⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 601.

²⁹⁾ Diese Annalen **325**, 11.

Für die letztere Auffassung spricht namentlich die leichte Abspaltbarkeit von salpetriger Säure, die sich im Verhalten des Oels gegen Alkohol und gegen Ammoniak äussert. Diese beiden Reactionen sind also, wie folgt, zu formuliren:

Ueber die Constitution des Oels.

Das Oel³⁰⁾ ist demnach aller Wahrscheinlichkeit nach ein Dinitrür vom Typus der von Gabriel entdeckten Abkömmlinge des Benzalptalids und anderer Verbindungen, auf die schon in der Einleitung Bezug genommen ist, und mit denen es die

³⁰⁾ Dass eine Verbindung von der angenommenen Zusammensetzung ein Oel ist, scheint auffallend; jedoch kann bei dem Körper, der, sterisch, mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, der Weinsäure entspricht, sehr wohl ein Gemisch von mehreren Isomeren vorliegen, bei dem der ölige Zustand nicht verwunderlich erscheint. So giebt auch Wallach (diese Annalen **262**, 340) an, dass ein Gemenge des α - und β -Oxims aus Amylennitrosat und Alkoholat, zweier im freien Zustande schön krystallisirender Körper, monatelang ölig bleibt.

grosse Neigung, salpetrige Säure abzuspalten und in Nitroverbindungen überzugehen, gemeinsam hat.

Ich möchte indessen hier nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass die Möglichkeit, es möchten in diesen Dinitrüren echte Dinitrokörper vorliegen, trotz der angeführten Reactionen nicht völlig ausgeschlossen erscheint.

Wir wissen aus den Untersuchungen V. Meyer's und seiner Schüler³¹⁾, dass die Dinitroparaffine, welche die Nitrogruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen tragen, im Gegensatz zu denen vom Typus

äusserst unbeständige Körper sind, die sehr leicht unter Abgabe von Stickstoffoxyden zerfallen. Ebenso hat sich herausgestellt, dass das freie Dinitrodibenzylketon³³⁾

ein Isomeres des hier denkbaren Dinitroketons

beim Versuche, es aus seinem Natriumsalz frei zu machen, sofort der Zersetzung in Benzoësäure, Benzaldehyd und gasförmige Producte anheimfällt.

Zu einer geringen Stabilität wäre der hier in Betracht kommende Dinitrokörper um so mehr veranlagt, als sich die zweite Nitrogruppe in β -Stellung zum Carbonyl befände, ein molekulares Verhältniss, das für sie, auf Grund des früher Gesagten, nur ein schwaches Haften zulassen würde.

Auch aus der Thatsache, dass meine Reductionsversuche niemals zu einer Diamidobase führten, dass vielmehr immer Ammoniak abgespalten wurde, möchte ich bei der zu erwarten-

³¹⁾ Keppler und Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1709.

³²⁾ Das Tetranitromethan ist sogar unzersetzt destillirbar.

³³⁾ Dissertation München 1901, Seite 48.

den Unbeständigkeit derartiger Verbindungen keinen stichhaltigen Beweisgrund für die Dinitrürformel entnehmen³⁴⁾).

Trotz dieser möglichen Einwände sehe ich vorerst keinen Anlass, für das beschriebene Reactionsproduct des Benzalacetophenons die Dinitrürformel aufzugeben, die seine Umsetzungen auch befriedigend erklärt.

Das Benzal- α -nitroacetophenon.

Die vorhin angeführte Spaltung des Benzalacetophenondinitrürs in Benzaldehyd, salpetrige Säure und α -Nitroacetophenon lässt sich bei dem als intermediäres Product zu erwartenden ungesättigten Nitroketon, dem Benznitroacetophenon,

aufhalten, wenn man die Aetherlösung des Dinitrürs unter geeigneten Bedingungen mit verdünntem Alkali längere Zeit behandelt; es wird bei dieser Operation lediglich salpetrige Säure abgespalten³⁵⁾:

³⁴⁾ Andererseits scheint mir auch für die Constitution des von J. Schmidt entdeckten Dinitrodiphenyläthans,

seine Reduction zum Tetraphenylpiperazin,

nicht beweisend zu sein; dieser Körper könnte auch wohl aus dem entsprechenden Dinitrür hervorgegangen sein (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 627).

³⁵⁾ Dieser Vorgang erinnert an die von Meisenheimer aufgeklärte Bildung von μ -Nitroanthracen aus dem sogenannten Untersalpeter-

Dass dem neuen Nitroketon in der That diese Constitution zukommt, geht aus der Thatsache hervor, dass es in Aether auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak sofort quantitativ in Benzaldehyd und α -Nitroacetophenonammonium zerlegt wird:

In ähnlicher Weise haben Bouveault und Wahl³⁶⁾ den auf anderem Wege erhaltenen Dimethylnitroacrylester,

in Aceton und Nitroessigester zerlegen können, eine Reaction, der sich die von C. Harries³⁷⁾ entdeckte Bildung des Nitroacetons aus Nitromesityloxyd,

und Anilin über das Anilnitroacetone,

anschliesst.

säureanthracen, das also ebenfalls in die Reihe der Dinitrüre zu stellen ist:

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3547; diese Annalen **323**, 206).

³⁶⁾ Compt. rend. 1900, **2**, 748.

³⁷⁾ Diese Annalen **319**, 231.

Zur präparativen Darstellung des α -Nitroacetophenons braucht man indessen das ungesättigte Nitroketon nicht zu isoliren, was immer mit erheblichen Verlusten verbunden ist. Man erhält die besten Ausbeuten (circa 50 pC. vom Dinitrür), wenn man die mit Alkali behandelte Aetherlösung direct mit alkoholischem Ammoniak behandelt; das Ammoniumsalz ist alsbald nahezu rein.

Additionsfähigkeit.

Kocht man das Benzalnitroacetophenon einige Zeit mit Alkohol, so lagert sich ein Mol. Alkohol an die Doppelbindung, und man gelangt zu dem gleichen Aethoxylderivat, das auch aus dem Dinitrür durch Umsetzung mit Alkohol entsteht und das oben besprochen worden ist:

In der Literatur fand ich zwei Beispiele einer derartigen directen Alkoholaddition an ungesättigte Nitrokörper. Sie wurde von Friedländer³⁸⁾ mit seinen Schülern Mähly und Lazarus am m- und p-Nitro- α -nitrozimmtester,

entdeckt und im letzten Jahre, als der hier beschriebene Fall schon aufgefunden war, von Flürsheim³⁹⁾ durch Beispiele an kernnitrierten α -Nitrohalogenstyrolen, z. B.

bereichert.

³⁸⁾ Diese Annalen **229**, 210 und 234.

³⁹⁾ Journ. f. pract. Chem. **66**, 19.

Offenbar ist die directe Addition von Alkohol an Aethylenbindungen nicht principiell verschieden von der Anlagerung alkoholischen Alkalis, wie sie vor kurzer Zeit Thiele und Haeckel⁴⁰⁾ zu ihrer interessanten Synthese des α -Nitroacetophenons aus Phenylnitroäthylen verwendet haben, und die, unabhängig davon, Meisenheimer⁴¹⁾ in einer wichtigen Arbeit über An- und Umlagerungen bei Nitrokörpern allgemein auf aromatische, der Aethylen-doppelbindung nahe stehende Systeme, ausgedehnt hat. Wir haben es eben in beiden Fällen mit einer 1—4 bzw. 1—6 Addition, einmal von Wasserstoff und Alkoxy, das andere Mal von Alkalimetall und Alkoxy an das System

zu thun, einer Addition, die aus der Tendenz der tertiären Nitrogruppe, in eine salzbildende Form überzugehen, d. h. positive Radicale anzulagern, hervorgeht. Elektrochemisch könnte man den Vorgang auch auf das Ausgleichungsbestreben der stark negativen tertiären Nitrogruppe

zurückführen.

Diese Anlagerung wird in ihrer relativen Leichtigkeit von dem Grade der Negativität der an den doppelt gebundenen C-Atomen sitzenden Complexe abhängig sein. So kommt es, dass der Einfluss der benachbarten Benzoylgruppe genügend stark ist, um dem conjugirten „System benachbarter Doppelbindungen“ die Fähigkeit *directer* Alkohol-anlagerung zu verleihen, während dem α -Nitrozimmtester und dem α -Nitrobromstyrol erst eine Nitrogruppe am Benzolkern den dazu genügenden Grad negativer Tönung geben muss.

⁴⁰⁾ Diese Annalen **325**, 1.

⁴¹⁾ Diese Annalen **323**, 205 ff.

Einen ähnlichen Fall der Aufrichtung einer tertiären Nitrogruppe haben wir schon oben beim p-Nitrodiphenylnitroisoxazol kennen gelernt⁴²⁾, ebenso beim p-Nitrobenzal- β -nitroaceto-phenon⁴³⁾; wir werden später noch ein weiteres Beispiel finden.

Wie zu erwarten, geht mit der Fähigkeit zur Anlagerung des positiven Alkoholmoleküls eine Abnahme der Additionsfähigkeit gegenüber negativen Complexen Hand in Hand: trotz vieler Versuche war es nicht möglich, ein Dibromid des ungesättigten Nitroketons darzustellen, was auch im Einklang mit verschiedenen Beobachtungen ähnlicher Art steht. Merkwürdigerweise konnte ich Methyl- und Amylalkohol nicht in der gleichen Weise an die Doppelbindung anlagern.

Reduction.

An dem neu gefundenen ungesättigten Nitroketon interessirte des weiteren hauptsächlich sein Verhalten gegen Reductionsmittel; es wäre äusserst wünschenswerth gewesen, das entsprechende Amidoketon,

zu erhalten, von dem eine Reihe interessanter Reactionen zu erwarten steht. Allein alle Bemühungen, die ich bis jetzt nach dieser Richtung aufwandte, waren ergebnisslos; sie scheiterten alle an der leichten Abspaltung von Ammoniak, und auch die Methode mit Aluminiumamalgam, die Bouveault und Wahl⁴⁴⁾ mit so schönem Erfolg auf ungesättigte Nitrokörper ausgedehnt haben, gab nicht das gewünschte Resultat: auch dabei wurde der Stickstoff in Form von Ammoniak losgelöst, es entstand ein zähflüssiges Oel von neutralem Charakter. Durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf konnten daraus zwei Verbindungen erhalten werden: die eine erstarrte in der Vorlage zu farblosen

⁴²⁾ Vergl. Seite 170.

⁴³⁾ Vergl. Seite 178.

⁴⁴⁾ Vergl. loc. cit.

Blättchen, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzp. 73° zeigten und durch Reactionen und Löslichkeitsverhältnisse als identisch mit dem von Schneidewind⁴⁵⁾ entdeckten Benzylacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-C}_6\text{H}_5$, befunden wurden; es hat also unter Elimination des Stickstoffs in Form von NH_3 Reduction der Kohlenstoffdoppelbindung stattgefunden.

Das zweite Product ist ein zähes, unangenehm riechendes Oel, das bei circa 200° unter 15 mm Druck überging, mit Essigsäureanhydrid ein harzartiges Acetat gab und ohne Zweifel den entsprechenden Alkohol,

darstellt; sein Verhalten stimmt mit den Angaben von Perkin⁴⁶⁾ und Harries⁴⁷⁾ über diesen Körper überein⁴⁸⁾.

Während also das früher besprochene β -Nitrobenzalacetophenon sich mit Leichtigkeit unter Erhaltung der Stickstoffgruppe reduciren liess, stellt dass α -Nitroketon allen Versuchen bis jetzt nicht überwundene Schwierigkeiten entgegen.

Ueber den Nitroketonäther,

Unterbricht man bei der Darstellung des Alkoxylderivates aus dem ungesättigten Nitroketon die Reaction nicht zur richtigen Zeit und lässt den Alkohol zu lange einwirken, so tritt unter Gelbfärbung Rückwärtszerlegung ein: der gebildete Körper zerfällt in Alkohol, Benzaldehyd und α -Nitroacetophenon:

⁴⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1325.

⁴⁶⁾ Journ. chem. Soc. **59**, 1008.

⁴⁷⁾ Diese Annalen **296**, 325.

⁴⁸⁾ Die beiden Producte bilden sich nur in untergeordneter Menge; von der Wasserdampfdestillation blieb ein sprödes, rothes Harz zurück, das nicht weiter untersucht wurde.

Dass diese Spaltung dem reinen Aethoxylkörper zukommt, dass nicht während der Addition intermediäre Producte auftreten, die zersetzend wirken könnten, wurde durch einen Controlversuch mit reiner Substanz nachgewiesen.

Das Aethoxynitrobenzylacetophenon,

ist im übrigen eine recht beständige Verbindung, die sich im Vacuum nahezu unzersetzt destilliren lässt und von Säuren kaum verändert wird. Es hat die Kennzeichen einer Pseudosäure von sehr stabilem Charakter, obwohl man nach der Claisen'schen Enolisirungsregel und nach den Arbeiten von Hantzsch⁴⁹⁾ bei der ausgesprochenen Negativität der Nachbargruppen eine grosse Neigung zum Uebergang in die Enol- oder die Isonitroform

erwarten sollte.

Die Aetherlösung giebt mit ätherischem Ammoniak auch bei längerem Stehen kein Ammoniumsalz; mit wässrigem Alkali kann man den Körper stundenlang in Berührung lassen, ohne dass er in Lösung geht. In alkoholischem Kali löst er sich sofort unter Gelbfärbung und Zersetzung; indessen konnte bei Anwendung grösserer Mengen von Substanz aus der mit Wasser verdünnten Alkalilösung ein erheblicher Antheil mit Säure unverändert zurückerhalten werden, womit ein directer Beweis für das Vorhandensein einer secundären Nitrogruppe und dadurch auch für die aufgestellte Formel geliefert ist.

⁴⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 612; vergl. auch R. Scholl, ebenda **34**, 870.

Die geschilderte Trägheit zur Salzbildung findet vielleicht in der oben aufgestellten Theorie⁵⁰⁾ über die Concurrenz zwischen Nitro- und Carbonylgruppe eine vorläufige Erklärung, vielleicht auch in einer geringeren Beweglichkeit des Wasserstoffatoms bei den noch wenig untersuchten secundären Nitrokörpern, die ihre Ursache in sterischen Verhältnissen finden könnte.

Die Spaltung mit alkoholischem Kali stellt der Hauptsache nach eine Hydrolyse in Benzoësäure und einen nitrirten Rest dar

indessen habe ich bis jetzt den zu erwartenden Nitroäther bei der grossen Neigung der alkalischen Lösung, zu verharzen, nicht fassen können. Daneben wird bei allen Reactionen mit Alkali oder Ammoniak, auch nach dem Erhitzen mit wässrigen Laugen neben Benzaldehyd beim Ansäuern ein stechend riechendes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges, gelbes Oel erhalten, das seiner Analyse, seinen Eigenschaften und seiner Entstehung neben Benzaldehyd nach nichts anderes als das ω -Nitro- α -äthoxystyrol,

sein kann, und dessen Bildung ich vorerst nur durch die anders gerichtete Hydrolyse des gesättigten Körpers zu erklären vermag^{50a)}:

⁵⁰⁾ Vergl. Seite 171.

^{50a)} Durch Einleiten von Kohlensäure in das alkalische Reaktionsgemisch habe ich neuerdings einen mit dem Oel isomeren farblosen Körper vom Schmelzp. 153° isoliren können; über seine Natur kann ich vorerst noch nichts aussagen.

Das Oel, das sich im Vacuum völlig unzersetzt destilliren lässt, hat einen herben, kresseartigen Geruch, der in Wasserdämpfen verflüchtigt, lebhaft an den des Phenylnitroäthylens erinnert; doch fehlt die aggressive Wirkung auf die Augen.

Der freie Aether ist in Alkalien nur mehr bedingt löslich, in wässrigen Lösungen ganz unlöslich; in alkoholischem Kali löst er sich allmählich unter theilweiser Zersetzung, ein Verhalten, das mit dem des Phenylnitroäthylens übereinstimmt. Brom wird nur sehr schwierig aufgenommen; bei der Reduction mit Chlorzinn und Salzsäure entsteht eine ölige Base, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Mit Diazobenzolsulfonsäure kuppelt die alkalische Lösung des ungesättigten Nitroäthers nicht.

Neben den beschriebenen Producten der Einwirkung von nitrosen Gasen auf Benzalacetophenon entstehen zuweilen in geringer Menge p-Nitrobenzoësäure und Benzaldehyd, deren Bildung einer weiteren Erklärung nicht bedarf.

II. Ueber den Zimmtaldehyd.

Die mitgetheilten Ergebnisse liessen erwarten, dass der dem Benzalacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$, analog constituirte Zimmtaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{COH}$, mit nitrosen Gasen zu correspondirenden Verbindungen führen werde. Diese Erwartung wurde zum Theil bestätigt, zum Theil wurden auch wesentlich andere Resultate erhalten.

Die mit nitrosen Gasen gesättigte Eisessiglösung des Aldehyds gab nach verschiedenen Manipulationen, auf die im experimentellen Theile einzugehen sein wird, 40—45 pC. an kry-

stallinischer Substanz, die ihrem Verhalten nach ein Gemisch mehrerer Verbindungen vorstellte. Es zeigte sich bald, dass sich zwei Bestandtheile von einem dritten, der nur in sehr geringer Menge entsteht, durch Destillation mit Wasserdampf trennen liessen. Man erhielt so aus dem Destillate fast die gesammte Substanz in Form gelblicher Krystalle. Eine Methode für die Trennung der wasserdampfächtigen Verbindungen schien in der Alkalilöslichkeit eines Antheils zu liegen, und in der That führte die Combination zweier Wege zur Zerlegung des Gemisches in zwei Componenten: Wurde nämlich die alkoholische Lösung desselben in verdünnte Natronlauge eingetragen und dann das Ungelöste mit Aether weggenommen, so konnte beim Ansäuern der eine der beiden Körper in völlig reinem Zustande erhalten werden; dass auf diesem Wege die zweite Substanz nicht mehr unverändert gewonnen werden kann, wird später gezeigt werden.

Wie die Analyse darthat und die Umsetzungen beweisen werden, ist der aus seiner Alkalilösung isolirte Körper, das Hauptproduct der primären Reaction, ein Isoxazolderivat der Constitution

Ohne Zweifel ist es aus einer Anlagerung von NO_2 und NO an die Doppelbindung hervorgegangen; der hypothetische β -Oximidoaldehyd wird dann spontan anhydratisirt:

Der cyclisch-aromatische Charakter dieser Verbindung äussert sich in ihrer bedeutenden Festigkeit gegenüber von

Oxydationsmitteln, ihrer Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, ihrer grossen Beständigkeit gegen Säuren und endlich in dem Verhalten ihrer Derivate. Dass der Benzolkern nicht substituiert ist, geht aus der Oxydation des Körpers mit heissem Permananat hervor; es entstand glatt Benzoësäure.

Reduction.

Durch saure und neutrale Reductionsmittel geht die Nitroverbindung glatt in das entsprechende Amin über, genau wie Nitrobenzol in Anilin. Die ölige Base,

hat ganz die Eigenschaften eines aromatischenamins; sie ist viel schwächer als Anilin, vermag wässrige Säuren nicht zu binden und wird den wässrigen Lösungen ihrer Salze durch Aether entzogen. Zur Darstellung der letzteren ist man daher auf die Methode der Ausfällung in Aetherlösung angewiesen.

Die Lösung des Chlorhydrats giebt bei starker Kühlung eine hellgelbe, äusserst unbeständige Diazoverbindung, die in unreinem Zustande sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Mit Essigsäureanhydrid reagirt die Base momentan; man erhält ein schön krystallisiertes Acetylderivat. Mit Wasserdämpfen ist sie schwer flüchtig.

Verhalten gegen Alkalien.

Interessant ist das Verhalten des Phenylnitrosoisoxazols gegen Alkalien; es leiten sich davon zweierlei Salze ab, je nachdem man wässriges oder alkoholisches Alkali anwendet. In mässig concentrirter wässriger Natronlauge geht es nach kurzer Zeit mit gelber Farbe in Lösung und wird daraus schon durch Kohlensäure wieder *unverändert* ausgefällt. Erwärmt man die Alkalilösung oder lässt man sie längere Zeit stehen, so färbt sie sich dunkler, es bildet sich neben Benzonitril ein alipha-

tischer Nitrokörper, der mit Diazobenzolsulfonsäure stark kuppelt (wohl Nitromethan); beim Ansäuern gelang es nicht, ausser Benzoësäure, Blausäure und Oxyden des Stickstoffs ein charakteristisches Umsetzungsproduct zu fassen; es liessen sich nur stickstoffhaltige Harze erhalten ⁵¹⁾).

Anders mit alkoholischem Alkali. Giebt man zu der Suspension des Nitroisoxazols in Alkohol die berechnete Menge alkoholischen Kalis, so geht es nahezu farblos in Lösung; säuert man jetzt sofort an, so kann man die Hauptmenge unverändert zurückgewinnen. Bei längerem Stehen dagegen wird das Molekül unter Spaltung zerlegt, worauf noch näher einzugehen sein wird. Lässt man die mit Wasser verdünnte Lösung, die anfangs farblos bleibt, einige Zeit stehen, so geht die Farbe in lebhaftes Gelb über, wobei wohl dasselbe Salz sich bildet, wie mit wässrigem Alkali.

Wie aus der Structur des Phenylnitroisoxazols hervorgeht, ist es an und für sich nicht zur Salzbildung befähigt. Die Alkaliverbindungen müssen sich daher von Säuren ableiten, die unter dem Einflusse des Alkalis aus dem Ausgangskörper entstanden und als freie Wasserstoffverbindungen so unbeständig sind, dass sie, durch stärkere Säuren in Freiheit gesetzt, momentan die Muttersubstanz zurückbilden.

Die erste Art der Salzbildung ist mit Sicherheit auf eine hydratische Sprengung des Isoxazolrings zurückzuführen, wie wir sie, allerdings unter weitergehender Veränderung, oben beim p-Nitrodiphenylnitroisoxazol kennen gelernt haben. Es entsteht hier ohne Zweifel das Alkalisalz des α -Nitro- β -oximido-enols,

⁵¹⁾ In einigen Fällen resultirten beim Ansäuern erhebliche Mengen von Salicylsäure; doch liess sich bis jetzt nicht entscheiden, ob dieselbe dem Gemisch von der primären Reaction her beigemengt war, oder ob sie sich durch eine Umlagerung und Spaltung mit dem Alkali gebildet hat. Ich hoffe, das bei Annahme beider Möglichkeiten eigenthümliche Auftreten dieser Säure bald aufklären zu können.

das, durch Säuren frei gemacht, sofort Wasser abspaltet und das Nitroisoxazol zurückbildet.

Solche Fälle der Ringöffnung sind in dieser Reihe, allerdings nur bei hydrirten Vertretern, bei Isoxazolonen, bekannt. So hat Nussberger⁵²⁾ nachgewiesen, dass das Oxim des Methylisoxazolons,

sowohl Salze des cyklischen Oxims, als auch solche der offenen Glyoximkette

bildet; das freie Glyoxim liess sich auch nicht fassen, es trat sofort wieder Ringschluss ein. Durch die Arbeiten von Hantzsch und von seinen Schülern⁵³⁾ ist dann noch eine Reihe weiterer Fälle derartiger Ringsprengungen bekannt geworden.

Auch hier, am Beispiel des Phenylnitroisoxazols, zeigt sich wieder der auflockernde Einfluss der substituierenden Nitrogruppe auf den sonst so beständigen Isoxazolring.

Die Salzbildung mit alkoholischem Kali stellt einen weiteren Fall der Anlagerung von Alkoholat an die tertiäre Nitrogruppe dar; die entstandenen Salze sind ohne Zweifel Derivate des an sich unbeständigen Isoxazolins,

⁵²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2143.

⁵³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 737 (1893); vergl. auch Jovitschitsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2094.

das, in Freiheit gesetzt, ebenso wie der entsprechende salzbildende Abkömmling des Phenylnitroäthylens,

sofort Alkohol abspaltet, um wieder in den Ausgangskörper zurückzugehen. Dass es sich in der That in der angenommenen Weise um eine Alkoholataddition an die Doppelbindung handelt, wird an den Producten einer interessanten Spaltung gezeigt werden, die dieses Alkalisalz durch stärkere Einwirkung von alkoholischem Kali erleidet.

Giebt man zu der warmen alkoholischen Lösung des Körpers zwei Mol. alkoholischen Kalis, so tritt nach kurzer Zeit stürmische Reaction ein; gleichzeitig treten farblose Krystalle eines Kaliumsalzes aus, die sich beim Abkühlen vermehren. Das Salz verpufft auf dem Platinbleche, giebt tiefrothe Färbung mit Diazobenzolsulfonsäure, beim Ansäuern entwickelte sich Kohlensäure (nachgewiesen mit Barytwasser) und eine mit Wasserdampf flüchtige Säure, die ihren Reactionen nach nichts anderes als Nitromethan sein konnte; es lag also ein Gemisch von Kaliumcarbonat und Nitromethankalium vor. In der alkalischen Lösung befanden sich reichliche Mengen von Benzonitril, das mit Wasserdampf übergetrieben und durch den Siedepunkt und die Verseifung in Benzoësäure und Ammoniak bestimmt wurde.

Ueber diese Spaltung, die nach der Gleichung

erfolgt war, brachte erst die gleiche Reaction in methylalkoholischer Lösung bei niedrigerer Temperatur Aufklärung. Es entstand dabei neben Benzonitril in erheblicher Menge ein gelbgefärbtes Kaliumsalz, das aus heissem Alkohol sich in farblosen Blättchen erhalten liess und sich als Kaliumsalz des noch unbekannten Nitroessigsäuremethylesters,

erwies, entstanden nach der Gleichung:

Eine solche Reaction ist nur verständlich, wenn wir Addition von Alkoholat an die Doppelbindung annehmen (vergl. oben):

diese Verbindung zerfällt mit heissem Alkali glatt in Benzonitril und den hypothetischen Rest

der sich natürlich sofort in

umlagert⁵⁴⁾. Lässt man die Lösung in alkoholischem Kali in der Kälte einige Zeit stehen, so erhält man neben Benzonitril hauptsächlich Carbonat und Nitromethansalz.

Der Nitroessigester.

Durch Ansäuern des Kaliumsalzes mit der berechneten Menge Mineralsäure erhält man leicht den freien Nitroessigsäuremethylester.

⁵⁴⁾ Möglicherweise ist auch eine normale Aufspaltung und Hydrolyse anzunehmen:

Der Nitroessigsäureäthylester wurde vor zwei Jahren von Bouveault und Wahl⁵⁵⁾ durch Spaltung des Dimethylnitroacrylesters mit Ammoniak zuerst erhalten⁵⁶⁾:

Der Methylester und seine Salze stimmen mit den Eigenschaften überein, die nach der Beschreibung der beiden Forscher dem Aethylester zukommen.

Er ist eine farblose und nahezu geruchlose Flüssigkeit, die sich spielend in allen Solventien löst; in der Hitze wird er durch Alkali in Carbonat, Nitromethansalz und Alkohol zerlegt:

Die beschriebene Reaction stellt eine verhältnissmässig bequeme Darstellungsweise für den nach der Methode von Bouveault und Wahl ziemlich schwer zugänglichen Nitroessigester dar; wenn auch bei der Spaltung des Nitroisoxazols noch anders gerichtete Umsetzungen nebenher laufen, so lassen sich doch im Durchschnitte leicht 60 pC. der Theorie an Nitroessigesterkalium gewinnen; dies entspricht auf Zimmtaldehyd umgerechnet 15 pC. der angewandten Menge.

Da mir ein grösseres Quantum der Substanz zur Verfügung stand, habe ich noch zwei Derivate der neuen Nitroverbindung, den Bromnitroessigester und das Product der Kuppelung mit Diazobenzolchlorid, das Phenylhydrazon des Nitroglyoxylsäureesters, dargestellt und untersucht.

Die Bromirung des Kaliumsalzes in wässriger Lösung führte zu schlechten Resultaten und ich habe mich darum des treff-

⁵⁵⁾ Bull. soc. chim. 1901, I, 928; Compt. rend. 1900, **1**, 1050; ebenda 1900, **2**, 748.

⁵⁶⁾ Vergl. dazu den historischen Ueberblick: Bull. soc. chim. 1901, I, 919.

lichen Verfahrens von R. Scholl⁵⁷⁾ bedient, nach dem man das Alkalisalz in fester Form in eine Brom-Chloroformlösung einträgt; auf diese Weise wurde der gewünschte Körper in quantitativer Ausbeute erhalten.

Der Bromnitroessigester,

ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, etwas stechendem Geruch; er greift die Augen stark an und erzeugt, auf die Haut gebracht, heftigen Reiz. Sein Siedepunkt liegt nur wenige Grade höher, als der des bromfreien Esters. In Wasser ist er ziemlich löslich und mit den Dämpfen leichter flüchtig als jener. Die Salze sind farblos und explodiren beim Erhitzen. Zum Nachweis eignet sich das schön krystallisirte Ammoniumsalz.

Mit heissem alkoholischem Kali reagirt der Bromnitroester mit explosionsartiger Heftigkeit, wobei Zerfall in Alkohol, Carbonat und Bromnitromethansalz stattfindet, gemäss der Gleichung:

dabei tritt auch etwas Bromkalium auf.

Versetzt man die Lösung des Nitroessigesterkaliums im Kältgemische mit einem Mol. Diazobenzolchlorid, so entsteht eine Trübung, die sich nach einigen Stunden in glänzenden, gelben Krystallen absetzt; auf diese Weise bildet sich das Phenylhydrazon des Nitroglyoxylesters:

Diese Reaction hat V. Meyer bei den Nitroparaffinen entdeckt; er schrieb den neuen Körpern ihrer Bildung gemäss die Formel von Azoverbindungen

⁵⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1822.

zu, bis Bamberger in einer Reihe von Arbeiten zeigte, dass in diesen sogenannten „Benzolazoparaffinen“ ein eigenthümlicher Fall von Isomerie vorliegt, dass die freien (Pseudo-) Säuren der Hydrazoneform

angehören, während die Salze sich von einer Isonitroazoform

ableiten.

Das neue Nitrohydrazone ist ausgezeichnet durch ein prächtig krystallisirendes, explosives Kaliumsalz.

Nebenproducte der Umsetzung mit alkoholischem Kali.

Von den Nebenproducten, die bei der Darstellung des Nitroessigesters entstehen, ist am bemerkenswerthesten ein tief orangefarbenes Kaliumsalz, das sich auf umständliche Weise aus den Mutterlaugen isoliren liess und aus Wasser in centimeterlangen, glänzenden Spiessen krystallisirte.

Die Analyse ergab scharf die Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_6\text{K}$; es ist also aus einem Mol. Phenylnitroisoxazol + ein Mol. Nitroessigester — CH_3OH hervorgegangen:

Da für eine exacte Constitutionsbestimmung nicht genügend Material entsteht, so lässt sich die Formulirung dieser Verbindung nur mit Vorbehalt aufstellen.

Am wahrscheinlichsten erscheint es mir, dass sie ein Condensationsproduct des bei der Einwirkung von Alkali zugleich entstandenen enolisirten Aldehyds

mit schon gebildetem Nitroessigester darstellt:

Der so gebildete δ -Oximidoester würde sich dann unter Wanderung der Doppelbindung von β - γ nach α - β (die unter dem Einflusse des Alkalis ganz natürlich erscheint), nach Analogie der entsprechenden β - und γ -Verbindungen unter Alkoholverlust cyclisiren:

Dieser Annahme trägt das Verhalten des Kaliumsalzes vollkommen Rechnung:

Als Isonitrosalz einer ungesättigten Nitrocarbonylverbindung der Form

muss es stark gefärbt sein. Seine bedeutende Explosivität deutet auf eine Isonitrogruppe hin, ebenso die Bildung eines schön krystallisirten, farblosen Bromkörpers mit Bromwasser, eine ganz charakteristische Reaction primärer und secundärer Nitroverbindungen.

Die grosse Beständigkeit gegen Alkali setzt das Vorhandensein eines Ringes voraus: eine ungesättigte Kette von fünf C-Atomen, der zwei Nitrogruppen anhaften, müsste, allen Analogien nach, durch Alkalien mit grösster Leichtigkeit gesprengt werden.

Zudem ist die Condensation von Aldehyden, bezw. ihrer Enolform mit aliphatischen Nitrokörpern eine an vielen Bei-

spielen, namentlich durch L. Henry bekannte Reaction und es steht ausser Zweifel, dass der hier in Frage kommende α -Nitroaldehyd von grosser Condensationsfähigkeit sein müsste; die experimentelle Begründung dieser Annahme soll an einfacheren Beispielen versucht werden.

Die freie Säure krystallisirt aus Aether in schönen, gelben Tafeln, sie ist merklich löslich in Wasser und verharzt mit Mineralsäuren in der Wärme unter Entwicklung von Stickstoffoxyden.

Die übrigen Nebenproducte wurden nicht näher untersucht. Sie liessen sich im Wesentlichen in zwei Verbindungen zerlegen: die eine wird aus der alkalischen Mutterlauge durch Kohlensäure gefällt und bleibt aus Aether krystallinisch zurück; doch machte viel anhaftendes Harz ihre Reinigung unerquicklich.

In grösserer Menge entsteht eine gelbe, zähe, harzartige Säure, auf deren Untersuchung aus dem gleichen Grunde verzichtet wurde. Diese Nebenproducte sind aliphatischer Natur und wohl durch Condensation und Polymerisation des Nitroessigesters durch Alkali entstanden. Sie gleichen in Verhalten und Aussehen ähnlichen Producten, wie sie Scholl⁵⁸⁾ bei der Einwirkung von Silbernitrit auf Bromessigester und kürzlich Bouveault und Wahl⁵⁹⁾ beim Nitroessigester selbst erhalten haben.

Das Phenylnitroglyoximperoxyd.

Der zweite Körper, der bei der Einwirkung nitroser Gase auf Zimmtaldehyd entsteht, konnte, wie erwähnt, bei der Isolirung des Phenylnitroisoxazols nicht unverändert erhalten werden; um ihn zu gewinnen, war es nöthig, die Aetherlösung des Gemisches längere Zeit mit verdünnter Alkalilauge zu schütteln, wobei, wie schon erörtert, ein grosser Theil des Isoxazols durch Zersetzung verloren geht.

Man erhält so aus dem Aether schöne, gelbe Blättchen einer Verbindung, die mit Wasserdämpfen leicht mit über-

⁵⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 870.

⁵⁹⁾ Compt. rend. **132**, 1569.

wältigend heftigem Geruch flüchtig ist, sich in allen Lösungsmitteln leicht löst, gegen Oxydationsmittel erheblich, gegen Säuren ausserordentlich beständig ist. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_5N_3O_4$ und die Erwartung, es möchte hier das Phenylnitroglyoximperoxyd,

vorliegen, erfüllte sich beim Studium der Reactionen.

Charakteristisch ist für diesen Körper neben der grossen Beständigkeit des Peroxydringes die stark hervortretende Reactionsfähigkeit der Nitrogruppe, die auch hier mit dem Verhalten der Halogene eine überraschende Aehnlichkeit aufweist. Das schon mehrfach erwähnte Product der Umsetzung mit Alkali und Alkohol, das mit grösster Leichtigkeit entsteht, ist aus einer Abspaltung der Nitrogruppe unter Ersatz durch Alkoxy hervorgegangen; es hat demnach die Constitution

ist farblos und theilt mit der Muttersubstanz die grosse Krystallisationsfähigkeit, Wasserdampflichkeit und Beständigkeit gegen Säuren; von Oxydationsmitteln wird es selbst beim Kochen kaum angegriffen.

Das Bildungsbestreben dieses Alkoxyperoxyds ist so gross, dass es nicht möglich war, die Nitrogruppe in alkoholischer Lösung durch NH_2 zu ersetzen, dass vielmehr jedesmal, wenn Ammoniak und Alkohol zusammen auf den Körper zur Einwirkung kamen, der Alkohol in Reaction trat, selbst bei dem Versuche, die Nitrogruppe durch Schwefelammon zu reduciren⁶⁰⁾.

⁶⁰⁾ In geringer Menge entstand allerdings ein gelber Körper vom Schmelzp. 113^0 (unter heftiger Zersetzung), schwer löslich in Alkohol, von neutralem Charakter, der beim Erhitzen mit grosser Wucht

Dagegen gelang die Darstellung des Amidokörpers durch Reduction mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure; dabei bleibt merkwürdigerweise der Ring ganz intact. Das Phenylamidoglyoximperoxyd

zeigt keine basischen Eigenschaften; wenn man bei der Reactionsfähigkeit der Nitrogruppe den Nitrokörper mit einem Säurehaloid vergleichen darf, so entspricht die Amidoverbindung in ihrer elektrochemischen Tönung dem zugehörigen Säureamid. Sie ist nicht mehr mit Wasserdämpfen flüchtig, in der Kälte gegen salpetrige Säure beständig, beim Erwärmen reagirt sie unter Verharzung; von wässrigem Alkali wird sie in der Hitze langsam gelöst, mit alkoholischem reagirt sie stürmisch unter Rothfärbung; dabei wird ohne Zweifel der Ring geöffnet.

Die Aufspaltung des Peroxydringes, die auch das Phenylnitroperoxyd mit starkem Alkali unter Verlust von NO_2 erleidet, führt zu wasserlöslichen Säuren, die zu fassen noch nicht gelungen ist^{60a)}. Auch missglückten alle Versuche, die Peroxydgruppe zum Glyoxim

explodirt und vielleicht eine Diazoverbindung des Peroxyds vorstellt; zur Analyse reichte die Substanz nicht.

^{60a)} Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit ist mir die Darstellung des Phenylglyoxyperoxyds,

durch geeignete Behandlung des Nitrokörpers mit Alkalien gelungen. Die neue Verbindung, das Phenol der Glyoximperoxydreihe, ist eine starke Säure, die sich leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten mit hellgelber Farbe löst.

zu reduciren und so zu einem Oximidoamidoxim

bezw. zum Oximidohydroxamsäureäther

zu gelangen. Auch die Methode der Reduction mit Zinkstaub und Alkohol und der berechneten Menge Eisessig, die Angeli⁶¹⁾ mit so schönen Erfolgen in der Peroxydreihe angewandt hat, führte nicht zum Ziele: trotz aller Bemühungen wurden nur Ammoniak und neutrale Oele erhalten, deren Untersuchung sich durch die Kostbarkeit des Materials verbot.

Interessant ist die Aufspaltung des Phenylnitroglyoximperoxyds durch verdünntes Alkali im Einschlussrohre: man bekommt eine gelbe Lösung, in der Ammoniak (durch Geruch und Braunfärbung von Curcuma), Kohlensäure (durch Barytwasser), Benzoëssäure (Schmelzpunkt, Sublimirbarkeit), salpetrige Säure (durch die Jodreaction) nachgewiesen wurden; über die Natur eines gasförmigen, geruchlosen Productes konnte analytisch kein Aufschluss erlangt werden.

Die Reaction dürfte wie folgt verlaufen sein: Zuerst wird die Nitrogruppe durch OH ersetzt; das hypothetische „Phenol“^{61a)}

wird dann, wohl nach vorheriger Umlagerung, in Benzonitril⁶²⁾ und einen nicht existenzfähigen Rest zerlegt, der in Kohlen-

⁶¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 527.

^{61a)} Vergl. die vorletzte Anmerkung. In der That tritt bei stärkerer Einwirkung von Alkali auf den Oxykörper Benzonitril auf.

⁶²⁾ Dass das System

säure, Wasser und Stickoxydul zerfallen müsste; das nicht definierte Gas wäre demnach Stickoxydul, und die Entstehung des Ammoniaks und der Benzoësäure auf die Verseifung des Benzonitrils zurückzuführen.

Die Beständigkeit der neuentdeckten Glyoximperoxyde gegen Säuren ist ungemein gross; weder der Nitrokörper, noch die Aether, werden von concentrirter Salzsäure bei 150°, im Einschlussrohre stundenlang damit erhitzt, verändert; es war nicht die Spur von Hydroxylamin aufzufinden. Beinahe ebenso schwierig wirken Oxydationsmittel; mit Chromsäure reagirten sie auch bei längerer Einwirkung nicht, durch concentrirte Permanganatlösung konnte der Nitrokörper erst nach einigem Kochen zu Benzoësäure oxydirt werden.

Diese Festigkeit steht im Einklange mit dem Verhalten des entsprechenden Isosafrolderivats ⁶³⁾

das durch intensive Oxydation unter Zerstörung des Kerns zur entsprechenden Carbonsäure

oxydirt wurde.

in welchem C stark negativ ist, leicht unter Bildung von Benzonitril zerfällt, hat sich schon oben bei der Spaltung des Phenyl-nitrosoxazols gezeigt; die gleiche Beobachtung hat E. A. Sommer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 357 (1896)) bei den Nitrositen des Styrols gemacht.

⁶³⁾ A. Angeli, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 594 (1893).

Indessen zeigen nicht alle Peroxyde diesen hohen Grad von Beständigkeit; je nach der Art der Substituenten sind sie mehr oder weniger stabil. So wird durch Wasserstoff, Hydroxyl und Acyl im Allgemeinen die Stabilität herabgesetzt, während sie durch Arryl, Alkyl, und, wie wir gesehen haben, durch Nitro und Alkoxy sich bedeutend erhöht.

In zwei eingehenden Untersuchungen über die Reaction zwischen Aceton und Salpetersäure sind Behrend⁶⁴⁾ und seine Schüler Schmitz und Tryller zu einem Producte gekommen, das seiner Entstehung nach dem hier beschriebenen Nitroperoxyd analog zusammengesetzt ist.

Die zuerst gebildete Acetylnitrolsäure wurde durch Hydroxylamin in das entsprechende Nitroglyoxim verwandelt,

und dieses mit sogenannter „grüner“ Salpetersäure zu einer um zwei Wasserstoffatome ärmeren, farblosen Verbindung oxydirt⁶⁵⁾:

bei den wenigen Angaben, welche die Arbeit über diesen Körper enthält, war eine Vergleichung der Eigenschaften nicht möglich.

Die Glyoximperoxyde sind durch ihre Beziehungen zu den Fulminaten historisch interessant geworden. Bekanntlich wurde lange Zeit, namentlich durch die Untersuchungen von Holleman⁶⁶⁾, der Constitution der Knallsäure als Glyoximperoxyd

⁶⁴⁾ Diese Annalen **277**, 317; **283**, 222.

⁶⁵⁾ Diese Annalen **277**, 325.

⁶⁶⁾ Rec. trav. chim. **10**, 65; **11**, 258.

ein hohes Maass von Wahrscheinlichkeit zuerkannt, bis Nef⁶⁷⁾ und Scholl⁶⁸⁾ sie durch eine Reihe von Argumenten als das zuerst von Scholl in ihr vermuthete Oxim des Kohlenoxyds C=NOH sicherstellten. Ein Beweis für die Peroxydformel schien auch in dem zwar schwachen Explosionsvermögen derartiger Körper zu liegen, das Holleman an dem Dibenzoylglyoxim-peroxyd⁶⁹⁾ constatirt hat. Diese Eigenschaft zeigen die neu-gefundenen Peroxyde in weit stärkerem Maasse: sowohl der Nitrokörper, als auch die Aether detoniren, im Reagensglase erhitzt, heftig unter Feuererscheinung.

Reduction.

Die Oxydationskraft der hier behandelten Peroxyde ist gering und wegen der vorhandenen Nitrogruppe ist der Antheil der Peroxydsauerstoffatome daran nicht zu analysiren; Phenylhydrazin und Hydroxylamin werden zwar schon in der Kälte unter Stickstoffentwicklung oxydirt, doch lässt sich diese That- sahe wohl am einfachsten auf die durch alle Basen erfolgende NO₂-Abspaltung zurückführen, das seinerseits erst oxydirend wirkt. Durch ausgesprochene Reductionsmittel tritt allerdings, wie schon erwähnt, in der Regel Elimination von Ammoniak aus dem Nitrokörper ein. Diese Unbeständigkeit ist indessen, meines Erachtens, auf das Vorhandensein zweier stickstoffhaltiger Complexe an *einem* Kohlenstoffatom zurückzuführen, die das Molekül gegen reducirende Agentien sehr empfindlich macht. So hat ja auch V. Meyer⁷⁰⁾ die ganz ähnlich gebaute Aethyl- nitrolsäure,

nicht zur entsprechenden Amidoverbindung reduciren können; auch hier trat Ammoniak bzw. Hydroxylamin⁷¹⁾ aus.

⁶⁷⁾ Diese Annalen **280**, 303.

⁶⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3492.

⁶⁹⁾ Rec. trav. chim. **11**, 273.

⁷⁰⁾ Diese Annalen **175**, 111.

⁷¹⁾ Diese Annalen **180**, 170.

Und in der That sind auch die Alkoxyldioxyde gegen Reduction weit beständiger; von Jodwasserstoff, Zinnchlorür und Zinnmetall mit Salzsäure werden sie im Gegensatze zum Nitro-
körper nicht angegriffen.

Allgemeines über Glyoximdioxyde.

Für die Bildungsweise der Glyoximdioxyde⁷²⁾ sind bis jetzt drei Wege bekannt. Sie entstehen

1) Aus ungesättigten Phenylolefinen mit nitrosen Gasen unter Wasserabspaltung aus dem primären Nitrosit⁷³⁾:

2) Durch Oxydation von Glyoximen⁷⁴⁾:

3) Aus Hydroximsäurechloriden mit Alkalicarbonat⁷⁵⁾,

unbeständiges hypothetisches
Zwischenproduct.

Diesen drei Methoden scheint sich mir eine vierte, die über die entsprechenden Nitrolsäuren führt, anzuschliessen:

⁷²⁾ Das erste Peroxyd hat wohl Tönnies in Händen gehabt; er beschreibt (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1846) ein Derivat des Anethols, das seiner Entstehung und seinen Eigenschaften nach kaum etwas Anderes sein kann.

⁷³⁾ Vergl. die angeführten Arbeiten von A. Angeli.

⁷⁴⁾ Beckmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1588; Scholl, ebenda **23**, 3496.

⁷⁵⁾ A. Werner und Buss, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2199.

In ihrer bereits erwähnten Arbeit geben Behrend und Schmitz⁷⁶⁾ an, dass das Nitroglyoxim,

mit Natriumbicarbonat salpetrige Säure abspalte und in einen Körper $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$ übergehe, über dessen Constitution keine Ansicht geäussert wird. Aus der Bildungsweise, die dem oben gegebenen Schema entspricht und aus den Eigenschaften dieser Verbindung scheint mir mit Sicherheit hervorzugehen, dass hier ebenfalls ein Peroxyd entstanden ist, dessen Entstehung bei der schon öfters besprochenen, ungemein halogenähnlichen Reactionsweise der Nitrogruppe in derartigen Complexen besonders einleuchtend erscheint:

Ist diese Annahme richtig, so gewinnt auch die Auffassung, das von Holleman⁷⁷⁾ aus Acetophenon und Salpetersäure erhaltene Dibenzoylglyoximperoxyd möchte auf ähnliche Weise entstanden sein, sehr an Wahrscheinlichkeit. Wie im Falle des Acetons die Acetylnitrolsäure gebildet wird, so wäre aus Acetophenon intermediär die noch unbekannte Benzoylnitrolsäure

entstanden zu denken, die bei ihrer sicherlich geringen Beständigkeit in der angenommenen Weise zerfallen sein könnte:

⁷⁶⁾ Diese Annalen **277**, 328.

⁷⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3359; **21**, 2835.

Ich habe diese Vermuthungen hier geäußert, weil mir die Wirkungsweise der nitrosen Gase für diese Art der Peroxydbildung principiell zu sein scheint und weil sie auch Licht auf die Entstehungsweise meines Nitroperoxyds werfen.

Wir haben es dabei jedenfalls zuerst mit der Schliessung des Peroxydringes, entstanden aus einer unbeständigen Nitrositverbindung, zu thun. Nach Angeli wäre die Reaction so zu schreiben:

Der so resultirende Aldehyd wird unter oxydativer Abspaltung der Formylgruppe nitrit, ebenso wie Isonitrosomethyläthylketon⁷⁸⁾ unter Elimination von Essigsäure in Aethylnitrosäure verwandelt wird:

So hat auch Bamberger in seinen Arbeiten über Formacylverbindungen und über Phenylhydrazone an verschiedenen Beispielen gezeigt, wie leicht der Typus

wo $\text{R}' = \text{H}$ oder Acyl, durch nitrose Gase unter Abstossung von R' nitrit werden kann.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Körper.

Ausser den beschriebenen beiden Hauptproducten der Reaction zwischen Zimmtaldehyd und nitrosen Gasen ist dann

⁷⁸⁾ Diese Annalen **283**, 242.

neben etwas p-Nitrobenzoësäure, deren Bildung ohne weiteres verständlich ist, der mit Wasserdampf nicht flüchtige, schon eingangs erwähnte Körper entstanden, allerdings in so geringer Menge, dass ich ihn vorerst noch nicht näher untersuchen konnte. Die Analyse der schön krystallisirten, gelbgefärbten Verbindung vom Siedep. 143° stimmt auf die Formel $C_8H_4N_2O_4$,

	Berechnet	Gefunden
C	50,00	49,78
H	2,08	2,29
N	14,58	14,54

zwischen den drei Möglichkeiten der Constitution:

wird erst die genauere Untersuchung des hoffentlich reichlicher zu erhaltenden Materials entscheiden können.

Weitere Producte.

Den nunmehr besprochenen drei festen Verbindungen reiht sich, ebenso wie beim Benzalacetophenon, ein zersetzliches gelbes Oel an, von ganz ähnlichen Eigenschaften, wie das Ketonderivat sie hat; es zerfällt ganz analog wie dieses mit Alkohol in Benzaldehyd, Blausäure, Aethylnitrit, wahrscheinlich Kohlensäure und ein dunkelrothes Harz und zeigt völlig den Charakter eines Dinitrürs. Da es, wie aus dem experimentellen Theile zu ersehen ist, bei der Gewinnung der festen Producte, denen vorerst allein Aufmerksamkeit geschenkt wurde, zerstört wird, habe ich die beim Benzalacetophenon ausgeführten Reactionen noch nicht darauf angewandt. Ganz entsprechende Oele von völlig gleichen Eigenschaften wurden auch aus Benzalacetone und Dibenzalacetone erhalten.

Abschliessendes.

Fassen wir nun zum Schlusse die Resultate der Arbeit nochmals kurz zusammen, so ergibt sich als allgemeine Eigenschaft *stark negativ beeinflusster Aethylendoppelbindungen* vom Typus

(R bedeutet einen negativen Rest) die Fähigkeit, mit nitrosen Gasen fast ausnahmslos Producte mit Kohlenstoff-Stickstoffbindung zu liefern.

In erster Linie bilden sich unter directer Addition Isonitroso-Nitroverbindungen nach dem Schema

die so entstehenden, sehr reactionsfähigen Nitrooxime führen, theils durch innere Umsetzungen (Isoxazolbildung), theils durch Spaltungsreactionen zu einer Reihe von Abbauproducten, deren Gewinnung auf anderem Wege sich nur schwierig bewerkstelligen lässt (α -Nitroacetophenonoxim, Nitroessigester).

Ferner entstehen durch directe Nitrirung der Seitenkette aliphatische Nitroverbindungen theils ungesättigter (p-Nitrobenzal- β -nitroacetophenon), theils gesättigter Art (Nitroperoxyd).

Als dritter allgemeiner Gesichtspunkt stellt sich die Anlagerung von N_2O_4 unter Bildung der sogenannten Diniträre dar. Ich glaube bestimmt, in dieser Reaction eine allgemeine Methode zur Nitrirung beweglicher Methyl- und, wie ich hoffe, auch Methylengruppen gefunden zu haben: man wird den Methyl-, bezw. Methylenkörper mit Benzaldehyd condensiren und in der beschriebenen Weise der Einwirkung nitroser Gase unterwerfen. Stellen wir uns z. B., um den ausgearbeiteten Fall inductiv zu behandeln, denselben als Problem der Nitrirung des Acetophenons vor, so wird die Lösung desselben in folgenden Stadien verlaufen:

1) Condensation mit Benzaldehyd:

2) Anlagerung von N_2O_4 an den Benzalkörper: 3) Abspaltung von NO_2H zur ungesättigten Nitroverbindung:

4) Zerlegung derselben durch ätherisches Ammoniak oder Alkali:

Anhang.

Ich habe bisher die Reaction zwischen nitrosen Gasen und aromatischen Kohlenwasserstoffen absichtlich nicht in den Kreis der Betrachtung gezogen; bekanntlich führt sie bei Benzolderivaten, wie bei den Phenolen und ihren Abkömmlingen, theils zu Isonitroso-, theils zu Nitrokörpern. Diese, ihrem inneren Wesen nach jedenfalls recht complicirte Reaction als einfachen Substitutionsvorgang aufzufassen, erscheint nach unseren heutigen Anschauungen nicht mehr angängig. Vielleicht lässt sich auch hier der Fall der aromatischen Nitrirung als ein Product der N_2O_4 -Anlagerung betrachten, die ja in den bearbeiteten Beispielen ebenfalls auf eine Nitrirung der Doppelbindung hinausläuft, namentlich wenn wir die schon erwähnte Arbeit von Meisenheimer über das Anthracen als vermittelnden Typus heranziehen. Es wurde oben gezeigt, dass das sogenannte Untersalpetersäureanthracen seiner Entstehungsweise

und seinen Reactionen nach nichts anderes als das Dinitrür des Anthracens darstellt, das sich mit Leichtigkeit in das echte Nitrosubstitutionsproduct überführen lässt. Dieser Nitrokörper entsteht bei unwesentlicher Aenderung der Versuchsbedingungen direct, ohne dass man veranlasst wäre, einen anderen Gang der Reaction anzunehmen: ohne Zweifel wird eben hier im Verlaufe der Nitrirung das Dinitrür unter Elimination von NO_2H gespalten.

Diese Tendenz des Anthracens zu Additionen in der μ -Stellung ist, wie Meisenheimer auf Grundlage der Thiele'schen Theorie des Näheren ausführt, auf die durch die Configuration des Moleküls bewirkte Häufung von Partialvalenzen zurückzuführen, welche die Beziehungen der μ -Stellung denen einer aliphatischen Aethylenbindung, etwa vom Typus des Stilbens, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_5$, nähert.

Gehen wir zum Benzol über, so ergibt sich beim Studium der Literatur die wichtige Thatsache, dass nur Systeme, denen die Möglichkeit zum Uebergange aus der aromatischen in die tautomere, hydrische (chinoïde) Form

eignet, durch nitrose Gase nitriert werden können, vor allem also Vertreter der Phenolreihe; ferner die Thatsache, dass die Nitrirung meist in o- oder p-Stellung erfolgt.

Es ist nun bekannt, dass den höheren Oxyden des Stickstoffs die Fähigkeit zukommt, theils sterisch isomerisirend⁷⁹⁾, theils unter Schiebung der Doppelbindung⁸⁰⁾ auf ungesättigte Verbindungen einzuwirken, und es erscheint nicht allzu gewagt, eine derartige Umlagerung als dem Nitrirungsvorgange vorherlaufend anzunehmen. Wir kommen dann zu hydroaromatischen

⁷⁹⁾ J. Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3242.

⁸⁰⁾ Diese Annalen **4**, 11; **28**, 253; **35**, 174.

Systemen, denen, wie den Chinonen, eine verstärkte Additions-kraft sehr wohl das Vermögen zur Bildung solcher und in diesem Falle eben unbeständiger Dinitrüre geben könnte, die spontan in den Nitrokörper und in salpetrige Säure zerfallen:

Meine Bemühungen, solche labile Zwischenproducte zu isoliren, waren bis jetzt ohne Erfolg, doch werde ich weiter versuchen, an geeigneten Benzolderivaten die gegebene Theorie experimentell zu begründen, um so die gegenüber den höheren Stickstoffoxyden bis jetzt bestehende Kluft zwischen aromatischen und aliphatischen Körpern zu überbrücken.

Hinzuzufügen ist noch, dass sich die Nitrirung durch nitrose Gase in der p-Stellung nach diesem Erklärungsversuche als ein principiell verschiedener Vorgang darstellt: Die p-Nitro-körper dürften durch Oxydation primär entstandener Isonitroso-körper entstanden sein, ein Process, der durch zahllose Beispiele belegt werden kann, und auf den Baeyer und Caro schon bei der Entdeckung des Nitrosophenols⁸¹⁾ stiessen. Die merkwürdige Fähigkeit der Phenole, durch N_2O_3 in Isonitrosoverbindungen übergeführt zu werden, zeigt im Einklange mit dem oben Gesagten ohnedies, dass dieser Klasse bei dieser Reaction ein den keto-enolautomeren Fettkörpern analoges Isomerisationsbestreben zukommen dürfte, und dass das Phenol sich dabei vollkommen Verbindungen vom Typus des Acetessigesters an die Seite stellt,

⁸¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 965.

Von der relativen Beständigkeit der erst entstehenden Isonitrosokörper gegen höhere Stickstoffoxyde wird es dann abhängen, ob sie als solche bestehen bleiben oder ob sie zu Nitrokörpern oxydirt werden.

Experimenteller Theil.

I. Die Derivate des Benzalacetophenons.

Zur Darstellung des Ketons.

Das Keton wurde nach der Vorschrift von Claisen⁸²⁾ dargestellt. Die besten Ausbeuten (bis zu 90 pC. der Theorie) wurden erhalten, wenn gleich nach Zusatz des Kalis, während die Reaction schon im Gange war, mit der halben Menge Methylalkohol verdünnt wurde; das Product ist bei dieser kleinen Aenderung nahezu ganz rein.

Die *berechnete* Menge Keton wird durch Verarbeitung der Mutterlaugen erhalten: Man nimmt dieselben mit Aether und Wasser auf, schüttelt zur Entfernung des Kalis einige Male mit Wasser durch und destillirt den Aether nach dem Trocknen ab. Das zurückbleibende Oel wird im Vacuum destillirt, wobei nach einer geringen Menge Benzaldehyd das Benzalacetophenon bei 208° unter circa 25 mm Druck als gelbes Oel constant übergeht; da es in der Vorlage sofort erstarrt, muss diese entsprechend gewählt werden.

⁸²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 657.

Die Reaction mit nitrosen Gasen.

1) Das primäre Product:

Je 12 g — gewöhnlich wurden mehrere Portionen auf einmal verarbeitet — Benzalacetophenon, in 25 g Benzol gelöst, werden im Kältegemisch mit nitrosen Dämpfen⁸³⁾ gesättigt, wozu etwa zehn Minuten langes Einleiten erforderlich ist. Man lässt noch einige Stunden bei der gleichen Temperatur stehen, wobei manchmal die Krystallisation schon beginnt, und stellt dann über Nacht in Eis. Bis zum Morgen hat sich dann der neue Körper bald als krümmeliges Krystallmehl, bald in grossen, glänzenden Krystallen ausgeschieden; seine Menge vermehrt sich, wenn man die überschüssigen Stickstoffoxyde im Vacuum wegnimmt⁸⁴⁾. Man saugt dann ab, wäscht zwei bis drei Mal mit kaltem Benzol und setzt auf einem Uhrglase mehrere Stunden ins Vacuum. Dann wird die Substanz feingepulvert und über Nacht vollends im luftleeren Exsiccator von eingeschlossenem Benzol und Salpetrigsäureanhydrid befreit; namentlich letzteres haftet ihr fest an und kann sonst Anlass zu rascher Zersetzung geben.

⁸³⁾ Die Gase werden dabei nicht getrocknet, doch erwärme man bei ihrer Erzeugung nur mit kleiner Flamme.

⁸⁴⁾ Bei Verarbeitung grösserer Mengen in einer Operation kommt es häufig vor, dass nach dem Stehen über Nacht sich nur Ansätze von Krystallisation finden; man entfernt dann den grössten Theil der nitrosen Gase im Vacuum, wobei sich der Körper in reichlicher Menge ausscheidet; doch bleibt die Ausbeute immerhin hinter der angegebenen zurück.

So behandelt ist der Körper analysenrein; die erste der angeführten Analysen ist mit dem Rohproducte ausgeführt, für die anderen wurde er aus Aether-Gasolin umkrystallisirt, indem der Aetherlösung bis zur beginnenden Trübung trocknes Gasolin zugesetzt wurde; nach kurzer Zeit ist die Gefäßwand mit glänzenden Krystallen vom Aussehen sphärischer Tetraëder besetzt. Auch aus heissem Chloroform und Benzol lässt sich der Körper in völliger Reinheit erhalten.

- I. 0,1416 g gaben 0,2776 CO₂ und 0,0481 H₂O.
 II. 0,1409 g „ 0,2753 CO₂ „ 0,0470 H₂O.
 III. 0,1366 g „ 0,2677 CO₂ „ 0,0464 H₂O.
 IV. 0,1483 g „ 16,5 ccm Stickgas bei 15° und 721,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₂₀ H ₂₄ N ₆ O ₁₃	I.	II.	III.
C	53,25	53,47	53,29	53,45
H	3,55	3,77	3,70	3,77
N	12,43	12,36	—	—

Der Zersetzungspunkt der Verbindung liegt, je nach der Art des Erhitzens, zwischen 125° und 130°. Leicht löslich in Essigester, Aether, Methylalkohol, Aceton, ziemlich leicht in Benzol, schwierig in kaltem Chloroform, kaum in Petroläther. Die Lösung in Alkohol und Eisessig scheidet nach wenigen Minuten die flimmernden Blättchen des Isoxazols ab. In wässrigem Alkali und Ammoniak in der Kälte ohne Veränderung mit gelber Farbe löslich, wird die Verbindung von Kohlensäure unverändert wieder abgeschieden, bei schwachem Erwärmen geht die Farbe unter Spaltung in Dunkelroth über; die gelbe Lösung kuppelt nicht mit Diazobenzolsulfonsäure, dagegen die rothe in der Kälte. Mit Bromwasser fällt aus jener ein farbloser, gelatinöser Körper.

Zinkstaub reducirt bei längerem Stehen die alkalische Lösung; der entstandene Körper krystallisirt aus Alkohol in röthlichen Blättchen; er wurde nicht weiter untersucht. Bei der Reduction mit Aluminiumamalgam fällt ein wahrscheinlich polymerer Körper in gelben Flocken aus der Aetherlösung, mit Zinn und Salzsäure wird viel Ammoniak gebildet, daneben

entsteht in geringer Menge die unten zu beschreibende Isoxazolbase; ähnlich verläuft die Reaction mit Jodwasserstoffsäure. Ueber die Anhydrisirung vergl. im theoretischen Theile.

Gegen Oxydation in alkalischer Lösung ist der Körper sehr empfindlich; Permanganat führt zu salpetriger Säure, Kohlensäure, Benzoësäure und p-Nitrobenzoësäure. Die letzteren wurden durch Wasserdampf getrennt, die Nitrosäure durch Zinn und Salzsäure in p-Amidobenzoësäure⁸⁵⁾ übergeführt; diese gab mit Bleiacetat in starker Verdünnung den Niederschlag eines Doppelsalzes⁸⁶⁾, mit Bromwasser sofortige Fällung von 3,5-Dibrom-4-amidobenzoësäure⁸⁷⁾.

Ferricyankalium spaltet schon nach kurzem Stehen salpetrige Säure ab, warme Salpetersäure oxydirt unter heftiger Reaction zu Benzoësäure und p-Nitrobenzoësäure. In concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, beim Verdünnen mit Wasser fällt das Isoxazol vollkommen rein aus. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure tritt rothbraune Färbung auf, die beim Verdünnen verschwindet. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung nicht. Mit Eisenfeile in Eisessig wird tiefrothe Färbung erzeugt.

Um das

p-Nitrodiphenylnitroisoxazol,

zu erhalten, löst man den beschriebenen Körper in der sechsfachen Menge Alkohol, setzt aufs Wasserbad und saugt nach dem Erkalten den festgewordenen Krystallkuchen ab; völlig analysenrein kommt das Isoxazol aus Eisessig in perlmutter-

⁸⁵⁾ Beilstein und Wilbrand, diese Annalen **138**, 264.

⁸⁶⁾ Ladenburg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 130.

⁸⁷⁾ Beilstein und Geitner, diese Annalen **139**, 1.

glänzenden, schwach grünstichigen Blättchen vom Schmelzpunkt 199°.

0,1068 g gaben 0,2275 CO₂ und 0,0311 H₂O.

0,1745 g „ 0,3716 CO₂ „ 0,0473 H₂O.

0,1511 g „ 0,3205 CO₂ „ 0,0411 H₂O.

0,1644 g „ 0,3474 CO₂ „ 0,0466 H₂O.

0,1207 g „ 14,3 ccm Stickgas bei 11,5° und 721 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden				
	C ₁₅ H ₉ N ₃ O ₅					
C	57,88	58,09	58,08	57,85	57,63	—
H	2,89	3,23	3,01	3,02	3,15	—
N	13,34	—	—	—	—	13,36

Das Molekulargewicht wurde in siedendem Benzol bestimmt.

I. 0,3056 g in 30,5 g Benzol gaben eine Erhöhung von 0,08°.

II. 0,5265 g in 30,5 g „ „ „ „ 0,13°.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₅ H ₉ N ₃ O ₅	I.	II.
Molgew.	311	335	354

Kaum löslich in Aether, Aceton, Alkohol, Petroläther, leicht in heissem Benzol und Eisessig. Wird von concentrirter Salzsäure bei 200° während vier Stunden nicht angegriffen, Brom wird nicht addirt, Phenylhydrazin beim Erwärmen oxydirt. Gegen Oxydation sehr beständig. In wässrigem Alkali auch in der Hitze unlöslich, mit alkoholischem Kali tritt nach kurzem Erwärmen unter Rothfärbung Lösung und Spaltung in Benzoësäure und Dinitroacetophenonoxim ein. Reduction mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure verwandelt die Verbindung in das

p-Amidodiphenylamidoisoxazol,

Zur Darstellung dieser Base löst man 12 g des primären Körpers in 30 ccm Alkohol und erwärmt auf dem Wasserbade, bis sich das Dinitroisoxazol ausgeschieden hat. Dazu giebt man

allmählich die Lösung von 70 g Zinnchlorür in 100 ccm starker alkoholischer Salzsäure, bringt unter Schütteln die Reaction auf dem siedenden Wasserbade in Gang, die man dann ohne weitere Wärmezufuhr vorsichtig weiter gehen lässt; heftiges Kochen ist zu vermeiden und die Lösung soll sich nur hellgelb färben. Wenn alles gelöst ist, destillirt man den Alkohol im Vacuum auf circa ein Viertel weg, saugt das abgeschiedene Zinndoppelsalz ab und zerlegt es in der Hitze in viel Wasser (circa 1500 ccm) mit Schwefelwasserstoff.

Die Lösung des Chlorhydrats wird bis auf 30—50 ccm eingengt und das beim Erkalten auskrystallisirte Salz, in heissem Wasser gelöst, in einen kleinen Ueberschuss verdünnter Natronlauge eingetragen. Die Base fällt in bläulichen Flocken aus, die man durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol von einem stets anhaftenden rothvioletten Farbstoffe befreit und so rein erhält. Schöne, fahlgelbe Nadeln vom Schmelzpt. 118° , bei 195° tritt Zersetzung unter Rothfärbung ein. Die Base krystallisirt mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, das sehr fest gebunden ist; im Exsiccator über Schwefelsäure färbt sie sich nach kurzem Stehen an der Oberfläche braun.

- I. 0,1301 g gaben 0,3291 CO_2 und 0,0688 H_2O .
 0,1276 g „ 18 ccm Stickgas bei $13,5^{\circ}$ und 714 mm Druck.
 II. 0,1688 g „ 0,4311 CO_2 und 0,0826 H_2O .
 III. 0,1412 g „ 20,5 ccm Stickgas bei 13° und 722 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden		
$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.
C	69,23	68,99	69,65	—
H	5,38	5,87	5,44	—
N	16,15	15,61	—	16,29

Die Base ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, ausser Ligroin, auch in heissem Wasser merklich; sie krystallisirt daraus in flimmernden Blättchen.

Bei der Oxydation mit Permanganat tritt Blausäure auf; mit Natriumnitrit und Salzsäure entsteht in der Kälte eine hellgelbe Diazoverbindung, die sich in Alkali mit dunkelrother Farbe löst. Das Chlorhydrat fällt aus der alkoholischen

Lösung auf Zusatz von Salzsäure in feinen, schwach gelblichen Nadeln, die sich, selbst in heissem Wasser, schwer lösen; sintert bei 170°, um sich bei 200° unter Schwärzung zu zersetzen; liess sich schwierig völlig rein erhalten, daher auch die ungenauen Analysenwerthe.

	Berechnet	Gefunden
N	14,63	14,18
Cl	12,19	11,67

Dagegen erhält man leicht die schön krystallisirte Diacetylverbindung, wenn man die Base kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 120° erhitzt; sie wird mit Wasser ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisirt; der Schmelzpunkt liegt über 250°.

0,1667 g gaben 18,6 ccm Stickgas bei 9° und 723 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₃	Gefunden
N	12,54	12,76

p-Nitro-*μ*-nitrodibenzoylmethanmonoxim,

10 g des primären (Methyloxyd-)Derivats werden in 200 ccm Aether gelöst und dazu unter kräftiger Bewegung des Gefässes 50 ccm mit Ammoniak gesättigten Aethers⁸⁸⁾ gegeben: alsbald beginnen sich gelbliche Nadelchen auszuscheiden, und nach ganz kurzer Zeit ist der Inhalt des Kolbens zu einem Krystallbrei erstarrt. Man bringt nun die Masse in einen Scheidetrichter, schüttelt, um von etwas gleichzeitig gebildetem Ammoniumsalz zu befreien, mit dem halben Volumen Wasser tüchtig durch, saugt, ohne die Schichten zu trennen, direct ab

⁸⁸⁾ Es empfiehlt sich nicht, anstatt der ammoniakalischen Aetherlösung trocknes Ammoniak zu verwenden; in Folge zu heftiger localer Einwirkung tritt leicht Verharzung ein.

und wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether. Das Rohproduct wird aus Benzol umkrystallisirt, aus dem es beim Erkalten in 3—5 cm langen, fächerförmig gruppirten Nadeln herauswächst; die so gereinigte Verbindung enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol sehr fest gebunden; sie sintert erst bei 115° , um bei 131 — 132° unter Zersetzung zu schmelzen. Beim Stehen im Exsiccator geht das Krystallbenzol allmählich weg⁸⁹⁾).

0,1485 g	gaben	0,3166 CO ₂	und	0,0543 H ₂ O.
0,1512 g	„	0,3257 CO ₂	„	0,0571 H ₂ O.
0,1552 g	„	16,38 ccm Stickgas bei 15°	und	716 mm Druck.
0,1784 g	„	19 ccm Stickgas bei $18,5^{\circ}$	und	715 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₆ + $\frac{1}{2}$ (C ₆ H ₆)		
C	58,69	58,15	58,75
H	3,80	4,07	4,20
N	11,41	11,63	11,53

Die benzolfreie Substanz erhält man aus Eisessig in schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 136 — 137° (unter Zersetzung); aus der meist übersättigten Lösung krystallisirt sie oft erst beim Anspritzen mit wenig Wasser.

0,1541 g	gaben	0,3090 CO ₂	und	0,0509 H ₂ O.
0,1883 g	„	22,2 ccm Stickgas bei 21°	und	718,5 mm Druck.
0,1901 g	„	22,0 ccm Stickgas	„	19° „ 723 mm Druck ⁹⁰⁾ .

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₆		
C	54,71	54,69	
H	3,34	3,67	
N	12,77	12,67	12,64

Die Ausbeute bei der Reaction mit Ammoniak beträgt 80 bis 85 pC. reinen Products; 10—15 pC. vom angewandten Material wurden in das Nitroisoxazol verwandelt. Der Körper ist löslich in Aceton, heissem Chloroform und Methylalkohol,

⁸⁹⁾ Zur Analyse wurde die Substanz gleich nach der Darstellung vier Stunden auf Thon im Vacuum getrocknet.

⁹⁰⁾ Diese Analyse bezieht sich auf Substanz, die, aus Benzol umkrystallisirt, nach vierwöchentlichem Liegen im Exsiccator ihr Krystallbenzol ganz verloren hatte.

schwierig in heissem Aethylalkohol, kaum in Aether. Die benzolhaltige Verbindung ist nahezu farblos, die Nadeln aus Eisessig dagegen sind schwach gefärbt. In wässrigem Alkali völlig unlöslich wird die Verbindung durch alkoholisches Kali unter Rothfärbung zerlegt. Giesst man dagegen die Acetonlösung in verdünnte Aetzlauge, so erhält man eine gelbe Alkalisalzlösung, aus der die Säure unverändert wieder gefällt werden kann; schon bei ganz schwachem Erwärmen tritt Farbumschlag in Roth ein unter Spaltung in Benzoësäure und Dinitroacetophenonoxim.

Mit Phenylhydrazin in Eisessig entsteht in der Wärme ein unbeständiges, in feinen Blättchen krystallisirendes Phenylhydrazon, das äusserst leicht hydrolytisch zerlegt wird in das Oxim des Dinitroacetophenons und Benzoylphenylhydrazin; dieses zeigte, aus Chloroform umkrystallisirt, den Schmelzp. 168°, ⁹¹⁾ beim Erhitzen mit Alkali zerfiel es sofort in Benzoat und Phenylhydrazin.

Eigenthümlich wirkt Chlorphosphor: es entsteht, indem bei 90° unter Salzsäureentwicklung heftige Reaction eintritt, *Benzoylchlorid* und eine chlorfreie Verbindung, die ich nicht rein erhalten konnte.

Beim Kochen mit wässrig-alkoholischer Salzsäure (circa 70 pC. Alkohol) entsteht glatt neben Benzoësäure und Hydroxylamin p-Nitro- α -nitroacetophenon; 5 g Substanz kocht man mit 30 ccm alkoholischer Salzsäure, bis eben Lösung eingetreten ist; beim Erkalten krystallisirt der neue Körper in schönen Blättchen aus.

Das Dinitrodibenzoylmethanoxim lässt sich mit Zinn und Salzsäure in der üblichen Weise reduciren; es entsteht nach dem Entzinnen das schwach rosa gefärbte Chlorhydrat einer wasserlöslichen Base, aus deren Lösung sich beim Kochen mit verdünntem Alkali unter Dunkelrothfärbung rothe, amorphe Flocken ausscheiden. Ein brauner, wohl polymerer Körper wird bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig direct gebildet.

⁹¹⁾ Vergl. E. Fischer, diese Annalen **190**, 125.

Mit Essigsäureanhydrid und einer Spur concentrirter Schwefelsäure kurz erwärmt geht das Oxim in ein Acetat über; krystallisirt aus Methylalkohol in gelblichen Krusten vom Schmelzpunkt 158° unter Zersetzung.

0,1346 g gaben 12,8 ccm Stickgas bei 12° und 730 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{13}N_3O_7$	
N	11,32	10,84

Durch Alkali wird es äusserst leicht rückwärts gespalten.

p-Nitro- α -nitroacetophenonoxim,

Dieser Körper lässt sich aus allen drei beschriebenen Nitroverbindungen durch Spaltung mit Alkalien neben Benzoësäure gewinnen; am besten geht man von der primären aus: Man löst 10 g davon in möglichst wenig Methylalkohol in der Kälte auf und giesst sie unter Kühlung zu 60 ccm fünfprocentigen äthylalkoholischen Kalis; dabei tritt Rothfärbung auf. Man lässt nun sechs Stunden stehen, giebt die doppelte Menge Wasser zu, nimmt durch Schütteln mit Aether den gebildeten Benzoësäureester weg, entfernt den Aether im Vacuum aus der alkalischen Lösung und säuert dann mit Essigsäure an. Aus der entstehenden öligen Trübung haben sich nach einigem Stehen die feinen, gelben Nadelchen des neuen Körpers gebildet, die beinahe rein sind; der Mutterlauge kann ein kleiner Rest durch Aether entzogen werden. Ausbeute nahezu quantitativ.

Zur Analyse krystallisirt man aus wenig Alkohol um. Schmelzp. 141° unter Zersetzung.

0,1440 g gaben 0,2249 CO_2 und 0,0450 H_2O .

0,1513 g „ 25,82 ccm Stickgas bei 17° und 711,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_7N_3O_5$	Gefunden
C	42,67	42,59
H	3,11	3,47
N	18,67	18,52

Löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwierig in Benzol, kaum in Gasolin, ziemlich leicht in heissem Wasser; aus der häufig übersättigten wässrigen Lösung kommt der Körper oft in langen, zackigen Krystallnadeln heraus.

Das Oxim löst sich leicht in wässrigem Alkali mit orangerother Farbe; das Alkalisalz kuppelt stark mit Diazobenzolsulfonsäure. Bei der Darstellung des Oxims krystallisirt es bisweilen aus der alkoholischen Lösung und kann so in zinnoberrothen, verfilzten Nadeln rein erhalten werden; dieselben verpuffen auf dem Platinbleche, wobei amorphe Kohle in sehr voluminöser Form zurückbleibt. Mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt sich das Salz unter Feuererscheinung.

Das Natriumsalz ist schwieriger löslich in Alkohol und daher leichter zu isoliren. Durch Kohlensäure wird das Nitrooxim nicht gefällt. Mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure entsteht ein öliges Acetat, das nur langsam fest wird.

p-Nitro- α -nitroacetophenon,

Auf die Darstellung dieses Ketons muss man Vorsicht verwenden, weil die Reaction mit Säuren leicht zur Abspaltung von Nitromethan führt. So wurde bei verschiedenen Versuchen lediglich *p*-Nitrobenzoesäure und Hydroxylamin erhalten — das entstandene Nitromethan wurde unter dem Einflusse der Säure in Hydroxylamin und Ameisensäure gespalten, letztere indessen nicht nachgewiesen.

Am besten erhitzt man 5 g des Oxims mit 35 ccm 15procentiger Schwefelsäure unter häufigem Schütteln; schon nach

kurzer Zeit tritt Trübung ein und die oben schwimmenden Krystalle werden sichtlich verändert. Nach circa einer halben Stunde lässt man erkalten und untersucht eine Probe im Schmelzpunktapparate, ob sie sich beim Schmelzen noch zersetzt; ist dies der Fall, so muss man noch 15—20 Minuten weiter kochen. Meist aber ist die Umsetzung vollendet und das gebildete Dinitroketon genügend rein. Zur Analyse wurde es erst aus Essigester-Benzol, dem etwas Gasolin zugesetzt wurde, dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt; es zeigte dann den scharfen Schmelzp. 148° .

0,1558 g gaben 0,2632 CO_2 und 0,0424 H_2O .

0,1234 g „ 15 ccm Stickgas bei 16° und 710 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_5$	
C	45,71	46,07
H	2,86	3,02
N	13,33	13,31

Nach längerem Kochen mit Wasser gab die alkalisch gemachte Lösung starke Kuppelreaction mit Diazobenzolsulfonsäure (Nitromethan); beim Erkalten krystallisirte p-Nitrobenzoëssäure (Schmelzp. 232°) aus⁹²⁾. Der Körper zeigte alle Eigenschaften, die Thiele und Haeckel⁹³⁾ von ihm angeben.

Das bei der Spaltung des Oxims entstandene Hydroxylamin wurde nachgewiesen, indem das saure Filtrat vom Dinitroacetophenon mit Aether von organischer Substanz befreit und die Lösung zur Trockne eingedampft wurde. Das zurückbleibende farblose Chlorhydrat erwies sich durch seine Reducationswirkung gegenüber Fehling'scher Lösung, sowie durch die Oxydation von frisch gefälltem Eisenoxydul unter Bildung von Ammoniak einwandfrei als das salzsaure Salz des Hydroxylamins.

⁹²⁾ Diese Annalen **325**, 18.

⁹³⁾ loc. cit.

2) Die secundären Producte.

Die von den ausgeschiedenen Krystallen abgesaugte Benzol-lösung, welche das p-Nitro- β -nitrobenzalacetophenon und das Benzalacetophenondinitrür enthält, wird im Vacuum bei circa 50° vom Lösungsmittel befreit; man erhält so ein zähes, gelbrothes Oel in einer Menge von 110 pC. vom angewandten Benzalacetophenon.

a. p-Nitro- β -nitrobenzalacetophenon,

Man löst das Oel in der vierfachen Menge Aether; beim Stehen über Nacht hat sich die Verbindung in schönen, hellgelben Blättchen abgeschieden, die man absaugt und aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Schmelzp. 164°, zersetzt sich bei 170°. Ausbeute circa 3 pC. vom angewandten Oel.

0,1395 g gaben 0,3091 CO₂ und 0,0417 H₂O.

0,1089 g „ 9,5 ccm Stickgas bei 17,5° und 724 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₅	Gefunden
C	60,40	60,43
H	3,35	3,32
N	9,40	9,62

Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether und Alkohol, leicht in heissem Benzol, Chloroform, Eisessig. Wird von wässrigem Alkali in der Kälte nicht verändert, von alkoholischem sofort mit tiefrother Farbe gelöst; beim Ansäuern werden 25 pC. unverändert zurückerhalten, der Rest wird gespalten. Aehnlich verhält sich alkoholisches Ammoniak. Chromsäure in Eisessig oxydirt nach kurzem Kochen zu Benzoësäure und p-Nitrobenzoësäure, die durch Wasserdampf getrennt und wie üblich nachgewiesen wurden.

Zur Zerlegung des Körpers in Benzoësäure, salpetrige Säure und p-Nitrophenylacetylen trägt man 2 g davon in sechs Portionen

in heisse fünfprocentige Natronlauge ein und bläst jeweils sofort mit Wasserdampf ab; man erhält auf diese Weise als Destillat 0,4 g des Acetylens, das aus Alkohol in kugeligen Büscheln feiner Nadeln vom Schmelzp. 149° krystallisirte; der Geruch ist süsslich, nitrilartig.

0,1258 g gaben 0,302 CO_2 und 0,0393 H_2O .

0,0983 g „ 8,8 ccm Stickgas bei 13° und 711 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$	Gefunden
C	65,31	65,47
H	3,40	3,47
N	9,52	9,89

Mit ammoniakalischer Silberlösung fällt aus der alkoholischen Lösung ein gelbes, explosives Silber-, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung ein ziegelrothes Kupfersalz aus; durch Permanganat wird das Nitrophenylacetylen, in verdünnter Soda-lösung suspendirt, zu p-Nitrobenzoësäure vom Schmelzp. 232° oxydirt. Aus dem alkalischen Rückstande von der Wasserdampfdestillation wurden beim Ansäuern mit Mineralsäure salpetrige Säure, Benzoësäure, p-Nitrobenzoësäure und eine rothflockige, amorphe Säure erhalten, nachdem schon vorher Kohlendioxyd einen gelben, gelatinösen Körper gefällt hatte. Die salpetrige Säure wurde durch die Jodreaction, Benzoësäure nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf durch Schmelzpunkt und Sublimirbarkeit, p-Nitrobenzoësäure nach öfterem Umkrystallisiren aus Wasser durch ihren Schmelzpunkt nachgewiesen; dem Destillate wurde durch Aether eine geringe Menge Acetophenon entzogen.

p-Amidodiphenylisoxazol,

Man giebt 2 g des Dinitroketons, in heissem Eisessig gelöst, zu dem schwach erwärmten Reductionsgemisch aus 8 g Zinnchlorür in 10 ccm alkoholischer Salzsäure. Es tritt heftige

Reaction ein, die man unter Umständen gelinde mässigen muss; alsbald scheidet sich ein graugefärbtes Doppelsalz ab, das nach dem Erkalten abgesaugt und mit heisser, verdünnter Natronlauge zerlegt wird; die krystallinisch sich ausscheidende Base wird aus heissem Benzol oder Alkohol in schönen Nadeln erhalten, die durch geringe Verunreinigungen stets schwach gelb gefärbt sind. Schmelzp. 155°, Ausbeute 1,5 g.

0,1427 g gaben 0,3977 CO₂ und 0,0665 H₂O.

0,141 g „ 15,4 ccm Stickgas bei 14° und 730 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	
C	76,27	76,01
H	5,08	5,18
N	11,87	12,34

In allen Lösungsmitteln ziemlich löslich.

Chlorhydrat und Sulfat werden aus der alkoholischen Lösung durch die entsprechenden Säuren gefällt; beide sind äusserst schwer löslich, auch in heissem Wasser und Alkohol; das Chlorhydrat bräunt sich bei 235° und schmilzt bei 259° unter Zersetzung. Mit Platinchlorid giebt die heisse wässrige Suspension nach einigem Kochen ein schönes, hellbraunes Doppelsalz.

Die gleiche Base wurde erhalten, als zu der heissen Eisessiglösung des p-Nitrodiphenylisoxazols^{93a)},

die berechnete Menge Zinnchlorür-Salzsäure gegeben wurde; das sich ausscheidende Zinndoppelsalz wird wie oben zerlegt.

^{93a)} Vergl. Dissertation München, Seite 41; vergl. auch im theoretischen Theile.

b. Benzalacetophenondinitrür,

Um diese Verbindung zur Analyse zu bringen, wurde bei der Herstellung des Ausgangsmaterials besonders sorgfältig verfahren; die von dem beschriebenen Dinitroketon befreite Aetherlösung wurde im Vacuum abgedampft und zur Vertreibung der letzten anhaftenden Stickstoffoxyde noch mehrere Tage im Vacuum über Natronkalk stehen gelassen. Da eine weitere Reinigung ausgeschlossen war, ergab die Analyse nur annähernd richtige Werthe.

0,1486 g gaben 0,3328 CO₂ und 0,0521 H₂O.

0,1927 g „ 15,5 ccm Stickgas bei 11,5° und 715 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₅	
C	60,00	61,08
H	4,00	3,90
N	9,33	9,00

Ueber die Eigenschaften des Oeles vergl. im theoretischen Theile.

Benzal-α-nitroacetophenon,

Man löst 100 g des Oeles in 400 ccm Aether und schichtet im Scheidetrichter vorsichtig über 100 ccm zweiprocentiger, mit Eisstücken gekühlter Natronlauge. Man schüttelt nun sachte, um Emulsionen zu vermeiden, die beiden Schichten miteinander durch, wobei sich zu Anfang aus der dunkelrothen Alkalilösung ein gelbes, schwer lösliches Natriumsalz ausscheidet. Die Analyse der isolirten, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschenen Substanz ergab den für Nitroacetophenonnatrium nöthigen Natriumgehalt.

0,2290 g gaben 0,0874 Na₂SO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_8NO_3Na$	
N	12,30	12,86

Die mit Schwefelsäure freigemachte Säure erwies sich als α -Nitroacetophenon vom Schmelzp. 106° . Die Menge des aus-
geschiedenen Natriumsalzes beträgt im Durchschnitt nicht mehr
als 3 g.

Nach öfterem Schütteln im Scheidetrichter wird die Aether-
lösung mit neuer Natronlauge auf den Schüttelapparat gebracht
und circa eine Stunde lang geschüttelt. Nach dieser Zeit wird
einer Probe im Reagensglase durch Alkali kaum mehr salpetrige
Säure entzogen; ist dies doch der Fall, so muss man mit
frischer Natronlauge von neuem eine halbe Stunde lang schütteln.
Dann wird die Aetherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und
die Hauptmenge des Aethers auf dem Wasserbade abgedampft;
den Rest entzieht man durch mehrstündiges Evacuiren des
Kolbens. Der Rückstand ist ein röthliches Oel, das bald kry-
STALLINISCH erstarrt und nach dem Stehen über Nacht fast fest
geworden ist. Man digerirt dann mit wenig Eisessig (20 bis
30 ccm) und erhält so das Benzalnitroacetophenon, mit wenig
kaltem Eisessig auf der Nutsche gewaschen, fast völlig rein
in glänzenden, gelben Krystallen. Wegen der grossen Löslich-
keit des Körpers in den meisten Lösungsmitteln beträgt die
Ausbeute im Durchschnitt nur 30 g; eine kleine Quantität kry-
STALLISIRT beim Stehen noch aus der Eisessig-Mutterlauge; beim
Versuche, aus dieser im Vacuum das gelöste Nitroketon heraus-
zudestilliren, wurden nur Zersetzungsproducte erhalten. Man
verarbeitet daher die Mutterlauge, wie unten gezeigt werden
wird, besser auf das Alkoholadditionsproduct.

Zur Analyse wird das Nitroketon aus wenig Eisessig um-
krystallisirt; auch kann man es in prächtigen, dicken Tafeln
völlig rein erhalten, wenn man die Aether- oder Benzollösung
mit dem gleichen Volumen Gasolin versetzt⁹⁴⁾. Schmelzp. 90° .

⁹⁴⁾ Hierin liegt eine Möglichkeit, aus der Mutterlauge, nachdem man
den Eisessig im Vacuum abdestillirt hat, noch weitere Mengen des
Nitroketons zu gewinnen.

0,1441 g gaben 0,3757 CO₂ und 0,0591 H₂O.

0,0827 g „ 4,3 ccm Stickgas bei 11,5° und 718 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₁ NO ₃	
C	71,15	71,11
H	4,35	4,56
N	5,53	5,84

In den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Wird von kaltem Alkali nicht verändert, beim Kochen in Benzaldehyd und Nitroacetophenon gespalten, jedoch entsteht durch weitere Spaltung viel Benzoësäure. Alkohol lagert sich beim Kochen an, alkoholisches Kali schon in der Kälte, jedoch immer unter weitergehender Zerlegung. Giebt man zu der Aetherlösung ätherisches Ammoniak, so fällt das Ammoniumsalz des Nitroacetophenons in quantitativer Menge völlig rein aus; im Aether bleibt der mitentstandene Benzaldehyd gelöst.

Nitrose Gase sind ohne Einwirkung, Reductionsmittel greifen leicht an, meist unter Ammoniakabspaltung. (Vergl. dazu im theoretischen Theile.)

Die alkalische, tief dunkelrothe Lösung, die man bei der Darstellung des Benzalnitroacetophenons bekommt, enthält neben etwas Benzoësäure, p-Nitrobenzoësäure, α-Nitroacetophenon, p-Nitro-α-nitroacetophenonoxim (diese Verbindung entsteht neben Benzoësäure durch Spaltung von geringen Mengen des primären (Methyloloxyd-)Derivats, die, von der Benzollösung her, dem Dinitrür beigemischt geblieben sind), salpetrige Säure und etwas Blausäure, in erheblichen Quantitäten (circa 6 pC. vom Oel) eine amorphe Säure, die sich durch Kohlensäure fallen lässt. Man muss die abgesaugte Substanz sofort ins Vacuum über Schwefelsäure bringen, weil sie sonst verharzt. Da es nicht gelang, sie durch Krystallisation in reinen Zustand zu bringen, wurde auf die weitere Untersuchung verzichtet.

Die Säure löst sich in Alkalien mit tiefrother Farbe; auf dem Platinbleche erhitzt, verpufft sie; erhitzt man sie trocken im Rohre, so zersetzt sie sich heftig, es entweichen, am Geruch kenntlich, Blausäure und höhere Oxyde des Stickstoffs.

α -Nitroacetophenon,

Um diese Verbindung bequem darzustellen, braucht man ihre Benzalverbindung nicht zu isoliren. Man versetzt einfach die mit Natronlauge geschüttelte Aetherlösung, aus der man einen Theil des Aethers abdestillirt hat, ohne zu trocknen⁹⁵⁾, nach und nach mit der nöthigen Menge ätherischen Ammoniaks, lässt einige Stunden stehen und saugt dann das ausgeschiedene Ammoniumsalz ab; dasselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und so das Nitroketon beinahe rein erhalten. Zur völligen Reinigung krystallisirt man es aus verdünntem Alkohol (70—80 pC.) oder aus heissem Wasser um. Schmelzp. 106°.

0,1807 g gaben 13,4 cem Stickgas bei 12,5° und 731 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$	
N	8,48	8,44

Ausbeute 25—30 pC. freies Nitroketon, berechnet auf das angewandte Dinitrür circa 50 pC. der Theorie; man kann also auf diesem Wege der Nitrirung beinahe 50 pC. vom angewandten Keton (Acetophenon) an Nitroketon erhalten.

Die Eigenschaften des so dargestellten Nitroacetophenons stimmten vollkommen mit den Angaben von Lucas⁹⁶⁾ und von Thiele und Haeckel^{96a)} überein. Hinzuzufügen wäre vielleicht noch, dass das Natriumsalz in Wasser schwer löslich ist; es geht zwar sofort in Lösung, wenn man die Suspension, aus Alkohol gefällt, mit Wasser versetzt; filtrirt man aber ab und sucht das trockne Salz in Lösung zu bringen, so findet dies nur in geringem Maasse statt. Am besten lässt sich die

⁹⁵⁾ Unter Umständen ist es nöthig, für die Hydrolyse noch eine kleine Menge Wasser zuzusetzen.

⁹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 601; diese Annalen **325**, 12.

^{96a)} Diese Annalen **325**, loc. cit.

Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes zeigen, wenn man eine kleine Menge Nitroacetophenon in wenig heissem Wasser zum Theil löst, rasch abkühlt, einen Ueberschuss von Natronlauge zugiebt und aufkocht; beim Erkalten krystallisirt das Salz in feinen Nadelchen aus.

Das Ammoniumsalz wird schon beim Kochen mit Wasser zum Theil in Ammoniak und Nitroacetophenon gespalten.

α -Aethoxybenzylnitroacetophenon,

Am bequemsten lässt sich diese Verbindung darstellen, indem man das Oel, aus dem das Benzol im Vacuum weggedampft ist, zu je 50 g mit je 80 ccm Alkohol auf dem mässig siedenden Wasserbade erwärmt, bis die Entwicklung von Blausäure und Aethylnitrit schwach geworden ist (circa eine Stunde); die rothe Lösung scheidet beim Erkalten meistens geringe Mengen des zu Anfang beschriebenen p-Nitrodiphenylnitroisoxazols aus, entstanden aus etwas beigemengtem primärem Product. Man filtrirt davon ab und lässt an einem kühlen Orte stehen, bis sich im Laufe einiger Tage der neue Körper in mächtigen, farblosen Krystalltafeln ausgeschieden hat; bei längerem Stehen vermehrt sich seine Menge, jedoch nie über 25 pC. vom angewandten Oel.

Kaum besser wird die Ausbeute bei directer Anlagerung von Alkohol an das oben beschriebene Benzalnitroacetophenon: Man kocht 10 g dieses Ketons mit 50 ccm Alkohol sechs Stunden auf dem Wasserbade; über Nacht krystallisirt dann die Hälfte davon als Anlagerungsproducte aus; ein kleiner Theil kann noch durch Einengen der Lösung im Vacuum gewonnen werden.

Der Rest hat die Spaltung in Benzaldehyd, Alkohol und Nitroacetophenon erlitten. Um dies nachzuweisen, wurde im

Vacuum zur Trockne gedampft, das krystallinisch erstarrende Oel, das zurückblieb, auf Thon gestrichen und die krystallisirte Substanz durch Schmelzpunkt und Reactionen als Nitroaceto-phenon erkannt; der Thon wurde mit Alkohol extrahirt und der gelöste Benzaldehyd als Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 156° nachgewiesen. Dass nicht das Ausgangsmaterial, das ungesättigte Nitroketon, dieser hydrolytischen Spaltung anheimgefallen ist, konnte durch einen Versuch mit reinem Aethoxylkörper gezeigt werden, der das gleiche Resultat gab; ausserdem wurde bei einem Darstellungsversuche die Beobachtung gemacht, dass sich nach sechsständigem Kochen der neue Körper in erheblicher Menge abgeschieden hatte, als dann aber das Kochen noch drei Stunden fortgesetzt wurde, nur noch eine minimale Krystallisation eintrat; das Uebrige war nach der angeführten Richtung gespalten.

Ganz bedeutend lässt sich die Ausbeute steigern, wenn man die Eisessig-Mutterlauge von der Darstellung des Benzal-nitroacetophenons auf den Aethoxylkörper verarbeitet. Man destillirt zu diesem Zwecke den Eisessig im Vacuum bei mittlerer Temperatur ab, nimmt den öligen Rückstand im gleichen Volumen Alkohol auf und setzt eine bis zwei Stunden aufs Wasserbad. Nach einigem Stehen krystallisiren die schönen Tafeln der gewünschten Verbindung aus, die sich mit der Zeit erheblich vermehren.

Zur Analyse krystallisirt man aus Alkohol um. Schmelzpunkt 119° .

0,1336 g gaben 0,3344 CO_2 und 0,0709 H_2O .
 0,1687 g „ 0,4207 CO_2 „ 0,0893 H_2O .
 0,2634 g „ 11,4 cem Stickgas bei $19,5^{\circ}$ und 725 mm Druck.
 0,1443 g „ 6,2 cem Stickgas „ 11° „ 714 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4$	Gefunden	
C	68,23	68,26	68,01
H	5,69	5,89	5,88
N	4,68	4,73	4,81

Leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, heissem Alkohol, Benzol und Eisessig. Ziemlich beständig gegen Säuren. Mit Brom entsteht beim Kochen in Chloroformlösung im Sonnenlichte ein aus Alkohol schön krystallisirendes Substitutionsproduct.

Das citronengelbe Phenylhydrazon konnte nur in halbfester Form erhalten werden. Mit Hydroxylamin tritt Spaltung in wasserlösliche Substanzen ein (darunter wohl Benzhydroxamsäure); bei der Reduction entsteht eine ölige Base, die nicht weiter untersucht wurde. Im Vacuum lässt sich der Aethoxylkörper beinahe unzersetzt destilliren; er geht bei circa 155° unter 10 mm Druck über. Bei gewöhnlichem Druck zersetzt er sich bei 185°; dabei tritt neben Blausäure der Geruch nach Benzoësäureester auf. Ueber das Verhalten gegen Alkalien vergl. im theoretischen Theile.

1-Phenyl-2-nitrovinyläthyläther,

10 g der eben beschriebenen Verbindung löst man in der nöthigen Menge heissen Alkohols, kühlt rasch ab und giebt dazu 15 ccm 20 procentigen alkoholischen Kalis; die sofort entstehende gelbe Lösung wird 15—20 Minuten auf ein schwach siedendes Wasserbad gesetzt; dabei soll die Färbung nicht merklich dunkler werden. Hierauf lässt man erkalten, saugt von dem ausgeschiedenen Kaliumbenzoat ab, verdünnt das Filtrat mit der doppelten Menge Wasser, schüttelt zur Entfernung von Benzaldehyd und Benzoëster mit Aether aus, säuert vorsichtig mit Essigsäure an und nimmt die ausgefällte ölige Säure in Aether auf. Der Aether wird sofort abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdämpfen übergetrieben; die Vorlage ist zur Aufnahme von etwas Benzoësäure mit Natriumacetatlösung beschickt. Hierbei geht der Nitroäther als gelbes Oel über, während eine erhebliche Menge Harz im Kolben

zurückbleibt. Das Oel wird von Neuem in Aether aufgenommen und nach der üblichen Behandlung im Vacuum destillirt; es geht fast ohne Vorlauf constant bei 143° (unter 14 mm Druck) über. Die Ausbeute konnte ich bis jetzt trotz vieler Versuche nicht über 25—30 pC. vom angewandten Material bringen; häufig bleibt sie erheblich unter diesen Werthen.

- I. 0,1079 g gaben 0,2470 CO_2 und 0,058 H_2O .
 II. 0,1967 g „ 0,4497 CO_2 und 0,1115 H_2O .
 0,1164 g „ 7,63 ccm Stickgas bei 19° und 719 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	62,18	62,43	62,35
H	5,70	5,97	6,29
N	7,25	7,12	—

Die Eigenschaften und Reactionen der Verbindung sind bereits im theoretischen Theile behandelt.

II. Die Derivate des Zimmtaldehyds.

In eine Lösung von 25 g Zimmtaldehyd in 130 ccm Eisessig leitet man unter guter Kühlung im Kältegemisch einen kräftigen Strom nitrosen Gase bis zur Sättigung ein, wozu etwa 15 Minuten erforderlich sind, lässt einige Stunden bei der gleichen Temperatur und über Nacht im Eisschranke stehen. Am anderen Morgen hat der rein dunkelgrüne Ton in olivenbraun umgeschlagen — ist er hellgelb geworden, so waren nicht genügend Stickstoffoxyde vorhanden, und man muss von Neuem sättigen —, man giesst in 500 ccm Wasser, die sich am besten in einer Glasstöpselflasche befinden, schüttelt die entstehende milchige Trübung tüchtig durch, bis unter häufiger Lüftung des Stöpsels die Hauptmenge des Stickoxyds ausgetreten ist, bringt dann, vorerst noch mit der Vorsicht, den Stöpsel zeitweilig zu lüften, etwa eine Stunde lang auf den Schüttelapparat, worauf sich die neugebildete Substanz in voluminösen, öldurchtränkten Krystallklumpen aus der klar ge-

wordenen, gelben Flüssigkeit abgeschieden hat, während diese selbst von feinen, farblosen Nadeln durchsetzt ist. Nach mehrstündigem Stehen bei Winterkälte filtrirt man durch ein Faltenfilter, wäscht mehrmals mit Wasser und lässt gut abtropfen.

Zur weiteren Verarbeitung bieten sich zwei Möglichkeiten: Die bequemere, aber weniger ergiebige besteht darin, dass man den feuchten Inhalt des Faltenfilters direct auf Thon bringt und die so von Schmieren befreiten Krystalle aus Alkohol umkrystallisirt; man erhält so das Phenylnitroisoxazol genügend rein, um es für alle Reactionen verwenden zu können. Mit der alkoholischen Mutterlauge extrahirt man die Thonscherben und destillirt die so erhaltene Lösung mit Wasserdampf, wie es des Weiteren beschrieben werden wird.

Gewöhnlich habe ich mich zur Verarbeitung der festen Substanz des folgenden Verfahrens bedient: Der feuchte Rückstand auf dem Faltenfilter wird im Becherglase mit der gleichen Menge Alkohol digerirt und der ölige Krystallbrei direct mit der Pumpe abgesaugt; nachdem das meiste Oel abgelaufen ist und die Masse sich dem festen Aggregatzustande nähert, giesst man zwei bis drei Mal Alkohol auf und erhält so das Isoxazol in nahezu farblosem Zustande. Um es ganz von anhaftendem Oel zu befreien, wird es nochmals mit wenig *heissem* Alkohol digerirt und auf diese Weise beinahe rein erhalten; es enthält dann, wie quantitative Bestimmungen ergaben, noch 3—4 pC. an Phenylnitroperoxyd. Die Ausbeute an dieser ersten Fraction beträgt etwa 30 pC. vom Gewicht des angewandten Zimmtaldehyds.

Die vereinigten alkoholischen Mutterlaugen werden nun in einem geräumigen Kolben mit Wasserdampf destillirt. Dabei tritt zu Anfang das ölige Dinitrür in Reaction mit dem Alkohol; unter heftigem Aufschäumen gehen Blausäure, Aethylnitrit und Benzaldehyd über. Nach kurzer Zeit tritt der charakteristische, äusserst heftige Geruch des Nitroperoxyds auf, man wechselt die Vorlage, bläst alles Wasserdampfflüchtige ab, filtrirt die über Nacht klar gewordenen Destillate und befreit die ge-

wonnenen Krystalle auf Thon von etwas anhängendem Benzaldehyd. Die so erhaltene zweite Fraction entspricht circa 15 pC. vom angewandten Aldehyd und wird wegen ihres hohen Gehalts an Phenylnitroperoxyd — im Durchschnitt 40 pC. — lediglich auf diesen Körper verarbeitet.

Das verwandte Material wurde immer in grösseren Mengen — aus 200—300 g Zimmtaldehyd — auf einmal dargestellt, wobei im Durchschnitt die Ausbeute an Isoxazol auf 35—40 pC., die an Peroxyd auf 5—7 pC. sich belief.

Um das

Phenylnitroisoxazol,

völlig rein zu gewinnen, löst man das Gemisch — am vortheilhaftesten die erste Fraction — in der nöthigen Menge heissen Alkohols und giesst unter gutem Schütteln zu dem entsprechenden Quantum — etwa die Hälfte vom Gewicht der angewandten Substanz an Aetznatron enthaltend — drei- bis fünfprocentiger, mit Eisstücken gekühlter Natronlauge. Die ausgeschiedenen Flocken nimmt man in Aether, säuert die gelbe Alkalilösung mit verdünnter Schwefelsäure an, äthert von Neuem dreimal aus und erhält so nach dem Wegdampfen des Aethers den Körper aus dem zurückbleibenden Alkohol beim Erkalten in derben, schwach gefärbten Prismen; einmal aus Methylalkohol umkrystallisirt ist er analysenrein und schmilzt bei 116°.

0,1530 g gaben 0,3191 CO₂ und 0,0474 H₂O.

0,1435 g „ 18,7 ccm Stickgas bei 12° und 718 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₆ N ₂ O ₃	
C	56,84	56,88
H	3,16	3,44
N	14,74	14,60

In den üblichen Lösungsmitteln in der Kälte mässig löslich, leicht in der Wärme. Wird von Säuren nicht angegriffen,

von Permanganat in der Hitze zu Benzoësäure oxydirt. Das Verhalten gegen Alkalien ist im theoretischen Theile behandelt. Phenylhydrazin wird schon in der Kälte oxydirt, ebenso Hydroxylamin in alkalischer Lösung unter Stickstoffentwicklung.

Phenylamidoisoxazol,

10 g des Nitrokörpers werden in circa 250 ccm feuchten Aethers gelöst und unter Rückfluss zu 70 g amalgamirten Aluminiums zufließen gelassen; zur eventuellen Mässigung der Reaction stelle man Kühlwasser bereit. Nach sechsständigem Stehen wird filtrirt, der Schlamm drei Mal mit Aether aufgekocht, getrocknet und im Vacuum destillirt. Bei 179° (unter 12 mm Druck) geht die Base als gelbes Oel constant über; sie färbt sich beim Stehen unter langsamer Zersetzung roth, riecht unangenehm und ist mit Wasserdampf mässig flüchtig. Ausbeute 60—70 pC. der Theorie.

0,2397 g gaben 0,5888 CO₂ und 0,1085 H₂O.

0,1386 g „ 21 ccm Stickgas bei 11° und 718,5 mm Druck.

	Berechnet für C ₉ H ₈ N ₂ O	Gefunden
C	67,50	67,00
H	5,00	5,03
N	17,50	17,07

In den meisten Lösungsmitteln löslich, auch beträchtlich in Wasser. Das Chlorhydrat wird aus der trocknen Aetherlösung mit ätherischer Salzsäure als weisses Pulver gefällt, das sich bald bräunt, in wässriger Lösung beim Erwärmen hydrolysiert wird und in der Kälte mit Natriumnitrit sich in einen zersetzlichen, alkalilöslichen Diazokörper verwandelt.

Der Acetylkörper,

entsteht sofort, wenn man die Base mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid übergiesst; es tritt dabei starke Erwärmung ein. Man fällt mit Wasser aus, filtrirt den krystallinisch ausgeschiedenen Körper ab, trocknet und krystallisirt aus Benzol, dem man in der Hitze einige Tropfen Gasolin zusetzt, um. Schöne, farblose Nadeln vom Schmelzp. 128—129°.

0,1743 g gaben 22 ccm Stickgas bei 22° und 721 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	
N	13,86	13,69

Leicht löslich in allen Lösungsmitteln, ausser Gasolin; auch in heissem Wasser.

Die Base giebt in ätherischer Lösung mit wasserfreier Oxalsäure ein wohlkrystallisirtes Oxalat, ihr Chlorhydrat in Wasser mit Platinchlorid nach einigem Stehen grosse, gelbbraune Würfel des Chloroplatinats. Die Base entsteht auch bei der Reduction mit Zinnchlorür und *wässriger* Salzsäure, mit alkoholischer tritt unter NH_3 -Abspaltung Verschmierung ein.

Nitroessigsäuremethylesterkalium,

15 g Phenylnitroisoxazol⁹⁶⁾ werden mit 50 ccm Methylalkohol zum Sieden erhitzt, etwas gekühlt, und zu dem noch warmen Gemisch 28 ccm 20 procentiges alkoholisches Kali nach und nach zugegeben. Man lässt die Reaction in Gang kommen, nachdem die Hälfte zugegeben ist, sorgt jedoch durch öfteres

⁹⁶⁾ Man verwendet dazu die nicht mit Wasserdämpfen übergetriebene „erste Fraction“, vergl. oben; mit reiner Substanz erhält man ein nahezu farbloses Product.

kurzes Kühlen dafür, dass die tiefroth gewordene Lösung nicht zu heftig siedet. Dann setzt man, fortwährend in mässigem Kochen erhaltend, den Rest des Kalis zu, lässt fünf Stunden in der Kälte stehen und saugt das mittlerweile völlig ausgeschiedene Nitroessigesterkalium ab; es wird mit Alkohol und Aether gewaschen. Um es oberflächlich zu reinigen kocht man es mit der doppelten Menge heissen Alkohols aus, zur Analyse wurde es zwei Mal daraus umkrystallisirt; danach erhält man das vorher gelbgefärbte Salz in farblosen, glänzenden Blättchen vom Zersetzungsp. 242°.

0,1376 g gaben 0,0761 K₂SO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₃ H ₄ NO ₄ K	
K	24,84	24,79

Nitroessigsäuremethylester,

5 g des rohen Kaliumsalzes werden in wenig Wasser gelöst, und dazu die berechnete Menge Salzsäure gegeben. Der freie Ester wird dem Wasser, am besten unter Zusatz von Magnesiumsulfat, durch Aether entzogen, der Aether nach dem Trocknen abgedampft, und der Rückstand im Vacuum destillirt. Bei 107° (unter 28 mm Druck) geht der Ester als farblose Flüssigkeit über.

0,1544 g gaben 0,1718 CO₂ und 0,0586 H₂O.

0,1368 g „ 14,35 ccm Stickgas bei 10° und 725 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₃ H ₅ NO ₄	
C	30,25	30,35
H	4,20	4,22
N	11,76	12,00

Der Nitroessigester ist mit Wasser mischbar, die Lösung seines Alkalisalzes kuppelt lebhaft mit Diazobenzolsulfonsäure. Das farblose Silbersalz zersetzt sich beim Aufbewahren oder

beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber. Alle Salze sind explosiv.

Bromnitroessigsäuremethylester,

5 g Nitroessigesterkalium werden unter Schütteln nach und nach in die Lösung von 5 g Brom in 30 ccm Chloroform eingetragen. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Bromkalium ab, trocknet die fast farblos gewordene Chloroformlösung mit Natriumsulfat, destillirt das Chloroform ab und fractionirt den Rückstand im Vacuum. Fast die Gesamtmenge geht bei 103° (unter 15 mm Druck) constant als farblose Flüssigkeit über, die sich mit Wasser nicht mehr in jedem Verhältnisse mischt, schwach stechend riecht und mit Wasserdämpfen erheblich leichter flüchtig ist als der bromfreie Ester.

0,2058 g gaben 13,4 ccm Stickgas bei 15° und 723 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_4\text{Br}$	
Br	7,07	7,25

Das charakteristische Ammonsalz entsteht beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit alkoholischem Ammoniak; einmal aus Alkohol umkrystallisirt stellt es ein farbloses Krystallmehl dar, das bei 143° unter Rothfärbung und Zersetzung schmilzt.

0,1085 g gaben 12,6 ccm Stickgas bei 13,5° und 718 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_4\text{Br}$	
N	13,02	12,93

Setzt man zur wässrigen Lösung des Kaliumsalzes Silbernitrat, so fällt das farblose, schön krystallisirte Silbersalz aus; beim Erwärmen tritt Zersetzung und Bildung von Bromsilber ein.

Nitroglyoxylsäuremethylesterphenylhydrazon,

3 g Nitroessigesterkalium werden in 20 ccm Wasser gelöst und im Kältegemisch mit der wässrigen Lösung von 3 g Diazobenzolchlorid (ein Mol.) versetzt. Die zuerst entstehende Trübung hat sich nach mehrstündigem Stehen in der Kälte als gelbe Krystallkruste abgesetzt (4,2 g).

Nach dem Trocknen wird aus Gasolin umkrystallisirt. Orange gelbe, gefiederte Blättchen von röthlichem Reflexschimmer. Schmelzp. 74°. Zersetzt sich bei 110°.

0,1815 g gaben 29,6 ccm Stickgas bei 10° und 725 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$	
N	18,83	18,62

Der Körper ist in den übrigen Lösungsmitteln, ausser Wasser, spielend löslich. Giebt man zu seiner Lösung in Aether-Methylalkohol einen kleinen Ueberschuss von methylalkoholischem Kali, so fällt ein öliges Kaliumsalz, das nach kurzer Zeit zu prächtigen zinnoberrothen, dünnen Tafeln von grosser Explosivität erstarrt.

Das orangefarbene Kaliumsalz,

Die Mutterlauge von der Darstellung des Nitroessigesterkaliums wird mit der vierfachen Menge gewöhnlichen Aethers versetzt und stehen gelassen. Es hat sich dann nach einigen Stunden eine beträchtliche Menge von Kaliumsalz als gelatineartige Masse an den Wänden des Gefässes abgesetzt, und die Flüssigkeit ist klar geworden. Man giesst nun ab, wäscht mit frischem Aether nach und nimmt schliesslich das Ausgeschiedene

in wenig Wasser auf. Schon nach kurzer Zeit bilden sich aus der rothen Lösung die schönen Nadeln des neuen Kaliumsalzes, die sich beim Stehen noch vermehren. Zur Analyse krystallisiert man aus wenig heissem Wasser um; prächtige orangerothe Nadeln, die beim Zerreiben ein gelbes Pulver geben. Man erhält dieses Nebenproduct in einer Menge von circa 4—5 pC. vom angewandten Phenylnitroisoxazol.

Das bis zur Gewichtconstanz über Schwefelsäure getrocknete Präparat gab folgende Werthe:

0,1611 g gaben 0,2484 CO₂ und 0,0325 H₂O.

0,166 g „ 19,7 ccm Stickgas bei 12° und 721,5 mm Druck.

0,1700 g „ 0,0467 K₂SO₄.

	Berechnet für C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₆ K	Gefunden
C	41,90	42,05
H	1,90	2,24
N	13,33	13,36
K	12,38	12,31

Ueber die Eigenschaften vergl. im theoretischen Theile.

Mit Silbernitrat entsteht ein citronengelbes, krystallinisches Silbersalz, das sich in der Kälte allmählich, beim Erhitzen sofort unter Schwärzung zersetzt.

Phenylnitroglyoximperoxyd,

Zur Darstellung dieser Verbindung benutzt man am besten die mit Wasserdampf destillirte Fraction II des Gemisches von der primären Reaction des Zimmtaldehyds. Man löst 15 g davon in 350 ccm Aether und schüttelt die Lösung in einer Glasstöpselflasche auf dem Schüttelapparate zweimal mit je 200 ccm einprocentiger Natronlauge, jeweils circa eine halbe Stunde lang. Nach dieser Zeit wird etwas stärkere Lauge von einer Probe, im Reagensglase kräftig damit geschüttelt, nicht

mehr gelb gefärbt, ein Beweis, dass alles Isoxazol in Lösung gegangen ist. Man trocknet nun die Aetherlösung, destillirt den Aether ab und krystallisirt den gelben Rückstand, dem stets etwas Benzonitril anhaftet, aus wenig Methylalkohol um. Beim Erkalten erhält man das Peroxyd in schönen hellgelben Blättchen vom Schmelzp. 100°.

0,1412 g gaben 0,2389 CO₂ und 0,0321 H₂O.

0,1390 g „ 24,6 ccm Stickgas bei 7,5° und 718 mm Druck.

	Berechnet für C ₈ H ₅ N ₃ O ₄	Gefunden
C	46,38	46,14
H	2,42	2,52
N	20,29	20,23

Es lässt sich auch bei der beschriebenen Art der Darstellung nicht vermeiden, dass geringe Mengen des Peroxyds unter Abspaltung von NO₂ zersetzt werden, doch ist die Ausbeute gegenüber allen anderen Trennungsmethoden bei weitem die beste. Man erhält aus der II. Fraction circa 40 pC. an Peroxyd, das entspricht ungefähr 6 pC. vom angewandten Aldehyd. Das Phenylnitroglyoximperoxyd ist in den meisten Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, aus heissem Wasser kommt es beim Erkalten in feinen Nadelchen. Charakteristisch ist der äusserst scharfe Geruch der mit Wasserdampf flüchtigen Substanz, der ihre Anwesenheit leicht verräth. Die übrigen Eigenschaften sind im theoretischen Theile besprochen.

Phenylamidoglyoximperoxyd,

2 g des Nitrokörpers werden im Erlenmeyerkolben mit 10 g krystallisirtem Zinnchlorür vermischt und dazu 20 ccm concentrirter Salzsäure gegeben. Man erwärmt, bis die Reaction einsetzt, auf dem Drahtnetze und lässt sie dann ohne weitere Wärmezufuhr weitergehen. Wenn Lösung zu einer hellgelben

Flüssigkeit eingetreten ist, lässt man erkalten und krystallisirt die sich ausscheidenden Nadeln aus verdünntem Alkohol oder aus Wasser um. Schmelzp. 135—136°.

0,1499 g gaben 0,2971 CO₂ und 0,0547 H₂O.

0,1446 g „ 30 cem Stickgas bei 7,5° und 720 mm Druck.

	Berechnet für C ₈ H ₇ N ₃ O ₂	Gefunden
C	54,24	54,05
H	3,95	4,05
N	23,73	23,78

Löslich in den meisten Lösungsmitteln, nicht flüchtig mit Wasserdämpfen; bildet mit Säuren keine Salze.

Phenyläthoxyglyoximperoxyd,

Bei der Isolirung des Phenylnitroisoxazols wird diese Verbindung als Nebenproduct erhalten, indem man den Aether, mit dem man die Alkalilösung geschüttelt hat, abdestillirt und den Rückstand mit Wasserdämpfen übertreibt. Wie oben gezeigt wurde, wird dabei aus dem Phenylnitroperoxyd NO₂ abgespalten und durch OC₂H₅ ersetzt. Direct aus dem Nitrokörper lässt sie sich erhalten, wenn man zu der alkoholischen Lösung etwas Natronlauge bezw. alkoholisches Alkali fügt, mit Wasser verdünnt, ausäthert und den Rückstand vom abgedampften Aether im Wasserdampfstrom abbläst.

Das Wasserdampfdestillat lässt man erkalten und krystallisirt die ausgeschiedene Substanz aus verdünntem Alkohol oder Gasolin um; aus letzterem wächst sie in grossen, schaufelförmigen Krystallen. Schmelzp. 83°.

0,1577 g gaben 0,3385 CO₂ und 0,0736 H₂O.

0,1423 g „ 17,3 cem Stickgas bei 12° und 708 mm Druck.

0,1722 g „ 20,8 cem Stickgas „ 11° „ 717 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C	58,25	58,54
H	4,86	5,18
N	13,59	13,43 13,58

Der Körper ist höchst beständig gegen Oxydationsmittel, Säuren und Alkalien; bei heftiger Reduction wird Ammoniak abgespalten.

Phenylmethoxyglyoximperoxyd,

entsteht bei der Darstellung des Nitroessigesterkaliums aus dem Gemisch der „Fraction I“ (vergl. oben). Es befindet sich neben Benzonitril in der ätherischen Lösung und wird in der gleichen Weise, wie das Aethoxyderivat isolirt. Nur muss man Vorsicht darauf verwenden, dass man die Wasserdampfdestillation zur richtigen Zeit unterbricht, nachdem die Hauptmenge des Benzonitrils übergegangen und der Geruch darnach beinahe verschwunden ist. Aus den letzten Antheilen des Destillats krystallisirt dann beim Erkalten der Methoxylkörper aus und wird ebenso, wie die Aethoxylverbindung, aus verdünntem Alkohol oder Gasolin umkrystallisirt. Rautenförmige Tafeln vom Schmelzp. 69°.

0,1747 g gaben 22,4 ccm Stickgas bei 8,5° und 726 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_2$	Gefunden
N	14,58	14,82

Im Uebrigen sind die Eigenschaften denen der Aethoxylverbindung analog.

Phenylglyoxyglyoximperoxyd,

3 g des Nitrokörpers werden, in 100 ccm Aether gelöst, 20 Stunden lang auf dem Schüttelapparate mit 30 ccm acht- bis zehnprocentiger Natronlauge geschüttelt. Nach dieser Zeit ist die gesammte Substanz in die Lauge gegangen, die sich gelb gefärbt hat. Man befreit sie im Vacuum von gelöstem Aether und säuert unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure an. Dabei fällt der Oxykörper als mikrokrySTALLINISCHES, WEISSES Pulver aus, während Stickstofftrioxyd entweicht. Die neue Verbindung lässt sich nur unter grossen Verlusten — aus Benzol — umkrySTALLISIREN, sie geht dabei zum grossen Theile in eine ölige Form über, aus der sie sich nur schwer wieder fest erhalten lässt. Die Analyse bezieht sich auf das Rohproduct, das bei 133° unter heftiger Zersetzung schmilzt.

0,1457 g gaben 0,2895 CO₂ und 0,0459 H₂O.

0,1473 g „ 20,3 ccm Stickgas bei 15° und 718 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₆ N ₂ O ₃	
C	53,93	54,19
H	3,37	3,50
N	15,73	15,24 ⁹⁷⁾

Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, mässig in Aether, auch in heissem Wasser; der Körper kommt daraus beim Erkalten in krySTALLINISCHEN Flocken heraus. Starke Säure, die sich sofort in Alkalien und Alkalicarbonat löst. Der stark acide Charakter erschwert die Acylierung durch Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid.

⁹⁷⁾ Das Manco an Stickstoff findet seine Erklärung in der grossen Zersetzlichkeit der Substanz, die beim Schmelzen eine explosionsartige Entwicklung von Oxyden des Stickstoffs bedingt.