

Mittheilung aus dem I. chemischen Laboratorium der
Universität Leipzig.

Ueber die Oxydation aliphatischer Aldehyde und
Ketone durch Salpetersäure;

von *Robert Behrend* und *Jacob Schmitz*.

(Eingelaufen am 7. October 1893.)

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Aldehyde und Ketone der Fettreihe ist bereits der Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen.

Kane¹⁾ erhielt aus Aceton und concentrirter Salpetersäure bei abwechselndem Erwärmen und Abkühlen ein Gemisch öligler zersetzlicher Verbindungen, die er nicht von einander trennen konnte.

Fittig²⁾ vermochte nach Kane's Vorschrift diese Körper nicht wieder zu erhalten, wohl aber gelang es ihm durch Mischen von Aceton mit Salpetersäure unter Abkühlung eine gelbe mit Wasser mischbare Flüssigkeit darzustellen, welche er aber ihrer grossen Zersetzlichkeit halber nicht eingehender untersucht hat.

Chancel³⁾ erhielt bei der Oxydation des Butyrons neben einem leicht flüchtigen ätherischen Oele eine ölige Säure, die er als Nitrobuttersäure ansprach. Durch analoge Reaction gewannen Brazier und Grossleth⁴⁾ aus Capron eine Säure, deren Silbersalz den für nitrovaleriansaures Salz berechneten Silbergehalt aufwies.

E. Schmidt⁵⁾ fand bei der Wiederholung dieser Versuche, dass aus Capron Nitrovaleriansäure neben Capronsäure

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. **17**, 148.

²⁾ Diese Annalen **110**, 23.

³⁾ Diese Annalen **52**, 295.

⁴⁾ Diese Annalen **75**, 256.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 597.

und Oxalsäure entsteht; aus Valeron Nitrobuttersäure neben Valeriansäure und Oxalsäure, aus Butyron ebenso Nitropropionsäure. Da Schmidt wegen der schlechten Ausbeute nur geringe Mengen der Nitrosäuren zur Verfügung hatte, so betrachtete er deren Zusammensetzung noch nicht als sicher festgestellt, obgleich die mitgetheilten Analysen der Salze ganz gut mit den berechneten übereinstimmende Zahlen ergaben.

Chancel⁶⁾ hat später die Untersuchung der aus Butyron gewonnenen vermeintlichen Nitrobuttersäure wieder aufgenommen, wobei sich deren Identität mit dem inzwischen von ter Meer⁷⁾ dargestellten Dinitropropan ergab. Ganz analog soll aus Aceton Dinitromethan entstehen.

Hell und Kitrovsky⁸⁾ oxydirten Aceton mit warmer Salpetersäure; die Reactionsproducte waren Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Blausäure, letztere in einer Menge von 1 bis 1,5 pC. des oxydirten Acetons.

Aus Methylnonylketon wurde neben Säuren als neutrales Oxydationsproduct Pelargonitril gewonnen; aus Oenanthol etwa 1 pC. Oenanthonitril. In allen Fällen konnte auch Ammoniak nachgewiesen werden.

Newbury und Orndorff⁹⁾ oxydirten Aceton mit kalter verdünnter Salpetersäure und fanden nach Verdunsten des Gemisches als nichtflüchtige Producte neben Oxalsäure und Ammoniak hauptsächlich Oxyisobuttersäure. Letztere war jedenfalls aus Aceton und primär gebildeter Blausäure entstanden.

Die Oxydation des Aldehyds und des Paraldehyds ist besonders von Ljubawin¹⁰⁾ und Forcrand¹¹⁾ eingehend studirt. Die Producte sind bekanntlich Essigsäure, Ameisensäure, Oxal-

⁶⁾ Bull. de la soc. chim. **31**, 503.

⁷⁾ Diese Annalen **181**, 1.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 979.

⁹⁾ Americ. Journ. of chem. **12**, 517; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, Ref. 88.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1713 und 2695.

¹¹⁾ Bull. de la soc. chim. **41**, 242.

säure, Glyoxylsäure, Glycolsäure und Glyoxal; die entweichenden Gase bestehen zu drei Viertheilen aus Stickoxydul neben Kohlensäure und Stickstoff.

Die Hauptproducte der Einwirkung der Salpetersäure auf Ketone und Aldehyde der Fettreihe sind also stets Fettsäuren neben Oxalsäure und Kohlensäure; dieselben Körper, welche auch durch andere Oxydationsmittel gebildet werden. Der ganze Vorgang stellt sich demnach, wenn man die Endproducte betrachtet, als ein einfacher Oxydationsprocess dar; indessen zeigt das Auftreten von Nitrilen, Blausäure und Ammoniak, dass sich wenigstens in untergeordnetem Maasse auch andere Reactionen abspielen. Schon vor einer Reihe von Jahren hat Hantzsch¹²⁾ die Entstehung von Blausäure bei solchen Oxydationen, sowie die Bildung des Glyoxals als „abnormen Oxydationsproductes“ des Paraldehyds auf die intermediäre Bildung von Isonitrosoverbindungen zurückzuführen gesucht, die dann weiter unter Abspaltung von Hydroxylamin oder von Wasser und Blausäure verändert werden.

Ähnliche Ansichten haben später auch Hell und Kitzovsky¹³⁾ ausgesprochen. Nach Hantzsch's Anschauung wird die intermediäre Bildung der Isonitrosoverbindungen durch die bei der Reaction entstehende salpetrige Säure veranlasst. Dass Ketonsäuren und deren Ester mit salpetriger Säure Isonitrosoverbindungen bilden, ist durch die Untersuchungen von V. Meyer, von Pechmann, Pröpper, Ebert und Anderen schon lange bekannt; aber auch die Ketone selbst werden den Mittheilungen von Claisen¹⁴⁾, sowie Sandmeyer¹⁵⁾ zufolge in Isonitrosoverbindungen übergeführt. — Dass auch bei der Einwirkung von Salpetersäure Isonitrosoverbindungen entstehen,

¹²⁾ Diese Annalen **222**, 65.

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 979.

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 252, 656, 2194; **22**, 256; diese Annalen **274**, 95.

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 639.

geht aus den Untersuchungen von Hollemann¹⁶⁾ und Angeli¹⁷⁾ hervor.

Es zeigt sich nun, dass in der Kälte Salpetersäure auf Paraldehyd nur dann einwirkt, wenn sie salpetrige Säure enthält und ebenso verhält sich die Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,37 gegen Aceton. Zur Einleitung der Reaction ist nur wenig salpetrige Säure nöthig; der Process setzt sich später freiwillig bis zum Verbrauch fast aller Salpetersäure fort. Danach scheint es, dass die aliphatischen Aldehyde und Ketone überhaupt nicht als solche durch Salpetersäure angegriffen werden, sondern dass sich zuerst Isonitroso-ketone oder -aldehyde bilden, welche dann weiter durch die Salpetersäure verändert werden. Dass das Carbonyl der Aldehyde und Ketone überhaupt nicht allzuleicht durch Salpetersäure angegriffen wird, zeigt die Nitirbarkeit der aromatischen Vertreter dieser Körperklasse.

Charakteristisch für den Vorgang ist ferner, dass, wenn er in der Kälte verläuft, die meistens bei Oxydationen mit starker Salpetersäure auftretenden höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs nicht gebildet werden, sondern neben wenig Stickstoff hauptsächlich Stickoxydul, das Umsetzungsproduct von Hydroxylamin und salpetriger Säure¹⁸⁾.

Wir haben nun die Oxydation des Paraldehyds und des Acetons einer erneuten Untersuchung unterworfen und aus dem Aceton in der That in ansehnlicher Menge sehr zersetzliche Isonitrosoverbindungen erhalten, deren Beschreibung im wesentlichen den Inhalt dieser ersten Mittheilung bildet.

Einwirkung der Salpetersäure auf Aceton.

Wenn man Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,37 mit Aceton überschichtet, so findet bei Zimmertemperatur keine

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3359; **21**, 2835; Rec. trav. chim. X, 211.

¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1303, 1305; **25**, 1956; **26**, 527, 593.

¹⁸⁾ Vgl. Ljubawin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2685.

Einwirkung statt; die Schichten mischen sich allmählich ohne Gasentwicklung, der Geruch des Acetons verschwindet nicht. Verdünnt man die Mischung mit Wasser und schüttelt mit Aether aus, so hinterlässt derselbe nur geringe Mengen nicht-flüchtiger Substanzen.

Fügt man dagegen zu der Säure einige Tropfen rother rauchender Salpetersäure, so tritt alsbald Gasentwicklung und Erwärmung ein und man muss für gute Kühlung Sorge tragen, wenn nicht das ganze Gemisch aus dem Gefässe herausgeschleudert werden soll. Man verfährt zweckmässig folgendermassen.

In einen lose zu verschliessenden Cylinder werden 21 ccm käufliches Aceton gebracht, darunter vorsichtig 20 ccm gewöhnliche Salpetersäure (spec. Gew. 1,37) und unter diese 8—10 Tropfen rothe rauchende Salpetersäure. Zwischen Aceton und Säure kann man auch ein wenig Wasser einschalten. Eine Reihe so beschickter Cylinder werden in ein mit Wasser gefülltes Gefäss gebracht. Die Menge des Kühlwassers muss so bemessen sein, dass dasselbe während der Reaction höchstens eben lauwarm wird. Allzu niedrige Temperatur verzögert die Reaction, ohne sonstige Vortheile zu bringen. Im Verlaufe einiger Stunden beginnt eine Entwicklung farbloser Gase, die je nach der Temperatur einen bis drei Tage, zuweilen auch länger andauert. Die Schichten mischen sich dabei zu einer gleichförmigen, heller oder dunkler gelb gefärbten Flüssigkeit, der Geruch des Acetons verschwindet und macht einem unangenehmen bitterlichen Platz. Die entweichenden Gase enthalten reichlich Kohlensäure; nach Absorption derselben hinterbleibt ein explosives Gasgemenge, welches aus Kohlenoxyd und Stickoxydul besteht und jedenfalls auch Acetondämpfe enthält. Das Kohlenoxyd lässt sich qualitativ durch Palladiumchlorür nachweisen; das nach Absorption des Kohlenoxydes durch Kupferchlorürlösung hinterbleibende Gas entflammt einen glimmenden Span. Stickoxyd entsteht nicht, Stickstoff, wenn überhaupt, jedenfalls nicht in grosser Menge.

Beim Vermischen des flüssigen Productes mit nicht zuviel

Wasser scheidet sich ein gelbes Oel ab, das sich in grösseren Mengen Wasser fast völlig auflöst. Um dasselbe zu isoliren, verdünnt man mit dem gleichen Volum Wasser und schüttelt mit ebensoviele Aether aus. Die ätherische Lösung wäscht man noch einige Male mit Wasser, trocknet über entwässertem Natriumsulfat und verjagt den Aether durch einen trocknen Luftstrom. Dabei bleibt ein gelbes, leichtflüssiges Oel zurück, welches sofort weiter verarbeitet werden muss, da es sich oft schon nach wenigen Stunden unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt.

Die wässrige Lösung enthält hauptsächlich Essigsäure und Ameisensäure, in geringerer Menge Oxalsäure, Blausäure und Ammoniak. Daneben ist natürlich noch etwas von dem ätherlöslichen Oele vorhanden und wie es scheint in sehr geringer Menge Brenztraubensäure. Es ist aber noch nicht gelungen, deren Hydrazon in hinreichender Menge rein zu erhalten.

Das Hauptproduct der Einwirkung der Salpetersäure auf Aceton ist das zersetzliche ätherlösliche Oel, dessen Menge etwa 80 pC. des angewandten Acetons beträgt. Bemerkenswerth ist die stark ätzende Wirkung des Oeles auf die Haut. Von Aether befreit zersetzt sich der Körper sehr bald freiwillig, sehr lebhaft bei gelindem Erwärmen. Die entweichenden Gase bestehen, wenn die Zersetzung bei höherer Temperatur vor sich geht, grösstentheils aus Stickoxyd und Kohlensäure ohne Beimengung von Kohlenoxyd; bei niedriger Temperatur entsteht kein Stickoxyd, wohl aber Stickoxydul und Kohlenoxyd neben Kohlensäure. Als Rückstand bleibt ein dickflüssiges Oel, aus dem sich allmählich Krystalle von Oxalsäure abscheiden. In Kalilauge löst sich dieses Oel mit rothgelber Farbe unter Ammoniakentwicklung; beim Ansäuern der alkalischen Lösung wird Blausäure frei. In Wasser ist das Zersetzungsproduct theilweise löslich; eine harzartige Masse bleibt zurück.

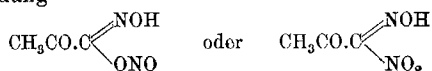
Behandelt man das ursprüngliche zersetzliche Oel mit Wasser, so geht es bis auf einen geringen harzigen Rückstand

in Lösung. Dieses Harz zersetzt sich allmählich unter Gasentwicklung, unter Umständen mit Verpuffung. Als Zersetzungsrückstand bleibt ein zäher Syrup, der sich in Kalilauge mit rothgelber Farbe und unter Ammoniakentwicklung löst, also wohl ein Nitril enthält.

Die vom Harz abgegossene wässrige Lösung entwickelt schon in der Kälte, lebhafter beim Erwärmen ein aus Kohlensäure und Stickoxydul bestehendes Gasmisch. Kohlenoxyd entsteht nicht, Stickoxyd nicht immer und nie in grösserer Menge. Nach Beendigung der Gasentwicklung enthält die Lösung hauptsächlich Essigsäure und Ameisensäure, in geringerer Menge Oxalsäure, Blausäure, Brenztraubensäure, etwas Salpetersäure und andere Verbindungen, deren Untersuchung noch aussteht.

Das zersetzliche Oel scheint kein einheitliches Product zu sein, die Versuche dasselbe zu reinigen oder in wohlcharakterisirte Körper zu zerlegen, werden durch die grosse Unbeständigkeit vereitelt.

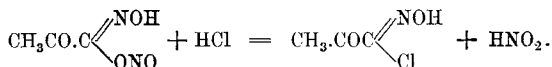
Wohl aber ist es auf indirectem Wege gelungen, nachzuweisen, dass das Oel zu einem beträchtlichen Theile aus einer Verbindung



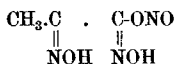
besteht; die also entweder als der Salpetrigester eines Oxyisomitrosoacetons oder als ein Nitroisomitrosoaceton aufzufassen ist.

Diese Auffassung gründet sich auf folgende Thatsachen:

1. Concentrirte Salzsäure verwandelt einen grossen Theil des Oeles in Chlorisomitrosoaceton:

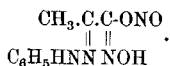


2. Durch salzsaures Hydroxylamin wird das Oel in eine Verbindung $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$ übergeführt, deren Eigenschaften für die Constitutionsformel



sprechen..

3. Salzsaures Phenylhydrazin liefert das entsprechende Hydrazoxim:



1. Umsetzung des Oeles mit Salzsäure.

Zur Darstellung des Chlorisonitrosoacetons löst man das Oel in dem zwei- bis dreifachen Volum bei 0° gesättigter Salzsäure auf und lässt zuerst unter Eiskühlung, später bei Zimmertemperatur etwa einen Tag lang stehen. Die zuerst auftretende Gasentwicklung ist alsdann beendet; man giesst auf Eisstücke und zieht mehrere Male mit Aether aus. Der nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verdunstete Aether hinterlässt das Chlorisonitrosoaceton als öldurchtränkte Krystallmasse, welche abgepresst und einige Male aus heissem Benzol umkrystallisirt wird. Die beim Abpressen fallenden Oele enthalten noch viel Chlorisonitrosoaceton; man kann sie durch Ausziehen mit wenig Wasser und Behandlung der wässrigen Lösung mit wenig salzsaurem Hydroxylamin vorthellhaft auf Chlormethylglyoxim (siehe weiter unten) verarbeiten.

Man erhält das Chlorisonitrosoaceton ebenfalls, wenn auch in schlechterer Ausbeute, wenn man das Oel ohne Kühlung in starke Salzsäure einträgt, wobei sich die Temperatur freiwillig bis zum Sieden der Flüssigkeit erhöht.

Auch wenn man in die ätherische Lösung des Oeles Salzsäuregas einleitet, entsteht der Körper; jedoch bildet sich dann viel mehr Oel, welches die Reinigung erschwert.

Das Chlorisonitrosoaceton ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich; am besten krystallisirt es aus heissem Benzol und zwar in meist zu harten Krusten vereinigten Kryställchen. Durch Alkalien wird es unter Abspaltung von Chlormetall zersetzt. Den Schmelzpunkt haben wir stets bei 104—105° gefunden; etwa einen Grad vorher trat bereits Erweichen ein. Weiteres Umkrystallisiren veränderte den Schmelzpunkt nicht mehr.

Barbaglia¹⁹⁾ giebt den Schmelzpunkt 110°, Claisen²⁰⁾ 109° an.

Vielleicht haften der nach unserer Methode hergestellten Substanz geringe Mengen von Verunreinigungen hartnäckig an, die den Schmelzpunkt herabdrücken; jedenfalls zeigen aber Analysen und Zersetzungen des Körpers, dass in der That Chlorisonitrosoaceton vorliegt.

I. 0,2169 g gaben 0,2315 CO₂ und 0,0650 H₂O.

0,4225 g „ 44,4 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 756 mm Druck.

II. 0,2294 g gaben 0,2473 CO₂ und 0,0667 H₂O.

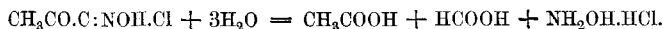
0,2592 g „ 0,3043 AgCl.

	Berechnet für C ₅ H ₄ NOClO ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	29,63	29,11	29,40
H	3,29	3,33	3,23
N	11,53	11,84	—
Cl	29,22	—	29,05

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktsniedrigung gab folgende Zahlen:

Eisessig	Substanz	Procent- gehalt	Erniedrigung	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. berechnet
20,24	0,2710	1,33	0,416°	125,5	121,5
20,24	0,4752	2,35	0,707°	129,5	
20,24	0,6997	3,45	1,060°	127	

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Chlorisonitrosoaceton in Essigsäure, Ameisensäure, Salzsäure und Hydroxylamin; dadurch ist seine Constitution wohl eindeutig bestimmt:



3 g Chlorisonitrosoaceton wurden mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, die entstandenen flüchtigen Säuren mit Wasserdampf abgetrieben. Im Rückstande wurde das Hydroxylamin durch Erhitzen mit Ferrisulfat und Titrieren des Ferrosulfates

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 321.

²⁰⁾ Diese Annalen **274**, 98.

mit Permanganat bestimmt. Verbraucht wurden 0,438 g Sauerstoff, entsprechend 0,9 g NH_3O ; berechnet 0,8 g.

3 g Chlorisonitrosoaceton wurden in derselben Weise zerlegt, die Lösung so lange mit Wasserdampf destillirt, bis das Destillat begann auf Zusatz von Silbernitrat zu opalisiren. Der Rückstand wurde zunächst mit Barythydrat nahezu neutralisirt, der Rest der Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt und die filtrirte Lösung eingedampft. Dem Rückstande entzog heisser Alkohol salzsaures Hydroxylamin, welches durch Reduction Fehling'scher Lösung und Ueberführung in Acetoxim erkannt wurde.

Die abdestillirten Säuren wurden mit Natronlauge neutralisirt. Der aus Alkohol umkrystallisirte und bei 100° getrocknete Abdampfrückstand enthielt 29,65 pC. Natrium, während sich für Natriumacetat 28,15 pC., für Natriumformiat 33,82 pC. berechnen.

Ein Theil der Natriumsalze wurde in wässriger Lösung mit überschüssigem Silbernitrat erhitzt. Dabei schied sich reichlich metallisches Silber ab; aus dem Filtrat krystallisirte Silberacetat.

0,1332 g gaben 0,0701 CO_2 , 0,0218 H_2O und 0,0866 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$	
C	14,37	14,35
H	1,80	1,82
Ag	64,67	65,02

Zum sicheren Nachweis der Ameisensäure wurde ein Theil des Natriumsalzes mit hexahydratischer Schwefelsäure destillirt, das Destillat kalt mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd digerirt und filtrirt. Das Filtrat erstarrte beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung zu einem Krystallbrei von Mercurioformiat; bei weiterem Erhitzen schwärzte sich der Niederschlag durch ausgeschiedenes Quecksilber.

Bei einem weiteren Versuche wurden 3,16 g Chlorisonitrosoaceton zersetzt und die entstandene Salzsäure titri-

metrisch bestimmt. Gefunden wurden 0,88 g Salzsäure, berechnet 0,95.

Erwärmt man die concentrirte Lösung des Chlorisositrosoacetons in Wasser mit salzsaurem Hydroxylamin, so scheidet sich als ein Brei von Nadelchen Chlormethylglyoxim, $\text{CH}_3\text{C}:\text{NOH}.\text{C}:\text{NOHCl}$, aus, welches ganz rein bei $182-183^\circ$ unter heftiger Zersetzung schmilzt. Durch geringe Mengen von Verunreinigungen wird der Schmelzpunkt beträchtlich erniedrigt; darauf beruht es auch wohl, dass Sandmeyer²¹⁾ denselben bei 171° gefunden hat.

In kaltem Wasser ist der Körper schwer löslich, leicht in heissem, aus dem er in Büscheln von Nadelchen krystallisirt. In Alkohol und Aceton löst er sich leicht, schwieriger in Aether, sehr schwer selbst in heissem Chloroform und Benzol. Durch Natriumcarbonat oder Natronlauge wird der Körper unter Abspaltung von Salzsäure mit gelber Farbe gelöst; zur Neutralisation werden genau zwei Aequivalente Alkali verbraucht.

Die neben Chlormetall entstehende Säure konnte bisher noch nicht in reinem Zustande erhalten werden.

Die Analyse des Chlormethylglyoxims gab folgende Zahlen:

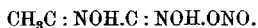
0,2108 g gaben 0,2025 CO_2 und 0,0734 H_2O .

0,2082 g „ 37,05 ccm feuchten Stickstoff bei $14,5^\circ$ und 756 mm Druck.

0,1986 g gaben 0,2085 AgCl .

	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$	Gefunden
C	26,37	26,20
H	3,66	3,87
N	20,51	20,77
Cl	26,01	25,97

2. Darstellung des Nitrosoxylmethylglyoxims,



50 g des öligen Oxydationsproductes des Acetons werden in etwa 800 g Wasser eingetragen und 40 g salzsaures Hydroxyl-

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 641.

amin hinzugefügt. Bei häufigem Umschütteln geht das Oel unter mässiger Gasentwicklung in Lösung, während sich etwas fadenziehendes Harz abscheidet. Nach eintägigem Stehen wird die filtrirte Lösung mit etwa $\frac{1}{3}$ Volum Aether ausgeschüttelt, welcher das Oxim aufnimmt. Die wässrige Lösung hinterlässt beim Eindampfen fast reines salzsaures Hydroxylamin, von dem für die Reaction nur 16—18 g verbraucht werden. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und im trocknen Luftstrome verdunstet. Sie hinterlässt einen Brei von öldurchtränkten Krystallen. Die Ausbeute ist sehr wechselnd, sie schwankt zwischen 30 und 50 g. Durch Trocknen auf dem Thonteller und Abpressen lassen sich die Krystalle von anhaftendem Oele befreien; ihre Menge schwankt zwischen 5 und 28 g. Sowohl das Oel wie die Krystalle sind noch recht unbeständiger Natur, wenn auch nicht in dem Maasse, wie das ursprüngliche Oxydationsproduct des Acetons. Das Oel beginnt stets nach einigen Tagen sich langsam unter Gasentwicklung zu verändern; die Haltbarkeit der Krystalle hängt wesentlich von ihrer Reinheit ab. Während sie sich zuweilen schon während des Verdunstens des Aethers oder auf dem Thonteller unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzen, lassen sie sich bei anderen Darstellungen nach dem Abpressen in offenen Gefässen mehrere Wochen aufbewahren, ohne sich wesentlich zu verändern. In geschlossenen Gefässen zersetzen sich auch die ganz reinen Krystalle sehr bald.

Vor der weiteren Reinigung der Krystalle überzeugt man sich, ob sie sich ohne wesentlichen Rückstand in Wasser leicht auflösen, auch verwendet man nur tadellos weisses und ölfreies Material, da sonst die Reinigung meist misslingt.

Man löst die Substanz am besten in absolutem Aether und versetzt mit Petroläther. Dabei scheiden sich zunächst meist nur geringe Mengen schwerlöslicher Körper in Form von Pulver oder Krusten ab. Einmal gelang es, daraus Chlormethylglyoxim zu isoliren, welches durch Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt und Analyse erkannt wurde.

0,3038 g gaben 0,3109 AgCl, entspr. 25,31 pC. Cl; berechnet 26,01 pC.

Da das Chlormethylglyoxim, wie weiter unten gezeigt werden wird, sich durch Einwirkung von Salzsäure auf Nitrosoxylmethylglyoxim bildet und da bei der Reaction Salzsäure frei wird, so erklärt sich die Bildung des Körpers ohne Schwierigkeit. Andererseits könnte auch die freiwerdende Salzsäure aus dem ursprünglichen Oele Chlorisonitrosoaceton gebildet haben, welches dann weiter durch salzsaures Hydroxylamin in Chlormethylglyoxim verwandelt ist.

Bei einer anderen Darstellung wurde in etwas grösserer Menge eine Substanz erhalten, die bei 161—164° unter heftiger Zersetzung schmolz und den Eigenschaften nach für Isonitrosopropionsäure gehalten werden musste.

	Berechnet	Gefunden
C	34,95	34,64 und 35,03
H	4,82	4,82 „ 5,07
N	13,59	16,61

Die immerhin geringe Menge der Substanz verhinderte die Wiederholung der Stickstoffbestimmung.

Hierzu sei bemerkt, dass aus dem zersetzlichen Oele beim Erwärmen mit Wasser stets etwas Brenztraubensäure entsteht, welche natürlich durch Hydroxylamin in Isonitrosopropionsäure übergeführt wird.

Nach Entfernung der schwerlöslichen Verbindungen wird die Lösung des Nitrosoxylisonitrosoacetons durch Ueberleiten eines trocknen Luftstromes concentrirt. Zuweilen tritt auch hier noch unter Gelbfärbung der Lösung Zersetzung ein und man erhält nur wenig ansehnliche Krystalle oder gar nur Oele. Gewöhnlich aber scheiden sich grosse wasserhelle, prismatische bis tafelförmige Krystalle aus, welche durch Abtrocknen auf Fliesspapier von der Mutterlauge befreit werden.

Die Krystalle enthalten Aether, der an der Luft sofort entweicht unter Hinterlassung kreideartiger Pseudomorphosen. Uebergiesst man letztere mit wenig Aether, so tritt beträchtliche Erwärmung ein.

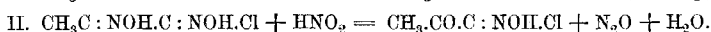
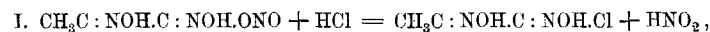
Die lufttrockne Substanz schmilzt bei $97 - 98^{\circ}$ unter theilweiser Zersetzung, doch beginnt sie schon oberhalb 80° etwas zu sintern. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich, schwer dagegen in Benzol, Chloroform und Petroläther. Der Versuch, den Körper aus einem der drei letzten Lösungsmittel in der Wärme umzukrystallisiren, misslingt meist wegen eintretender Zersetzung. In völlig reinem Zustande lässt sich die Substanz ziemlich lange aufbewahren, aber, wie schon erwähnt, nur in offenen Gefässen; in geschlossenen Gefässen giebt sie nach einigen Tagen zuerst rothe Dämpfe aus, dann tritt allmählich Verschmierung ein. Ein Präparat, welches in einem Stöpselgläschen eben in das erste Zersetzungsstadium eingetreten war, dann aber sofort auf ein mit Fliesspapier bedecktes Uhrglas gebracht wurde, hielt sich nun mehr als fünf Wochen lang, ohne dass sich Gewicht, Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften geändert hätten. Jedenfalls bewirken die bei der Zersetzung von Spuren der Substanz auftretenden Oxyde des Stickstoffs sehr schnell eine weitergehende Zersetzung; können die Stickstoffoxyde frei entweichen, so schreitet die Zersetzung nur äusserst langsam fort. Beim Behandeln mit Phenol und Schwefelsäure zeigt der Körper sehr schön die Nitrosoreaction.

Die Analyse ergibt die empirische Formel $C_3H_5N_3O_4$, welche in Anbetracht der Entstehung und Umsetzungen des Körpers in $CH_3C:NOH.C:NOH.ONO$ aufzulösen sein dürfte. Die Verbrennungen müssen im geschlossenen Rohre sehr sorgfältig ausgeführt werden; vor Allem muss die vorgelegte Schicht von metallischem Kupfer sehr lang sein. Für die mitgetheilten Analysen sind Präparate von verschiedener Darstellung verwendet.

-
- | | | | | | |
|------|----------|-------|---------------|--|-------------------|
| I. | 0,1718 g | gaben | 0,1560 CO_2 | und | 0,0575 H_2O . |
| II. | 0,2076 g | „ | 0,1877 CO_2 | „ | 0,0647 H_2O . |
| III. | 0,2943 g | „ | 72,6 ccm | feuchten Stickstoff bei $15,5^{\circ}$ | und 747 mm Druck. |
| IV. | 0,2404 g | „ | 58,8 ccm | feuchten Stickstoff bei 16° | und 755 mm Druck. |

	Berechnet für $C_3H_5N_2O_4$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	24,49	24,76	24,66	—	—
H	3,40	3,71	3,46	—	—
N	28,57	—	—	28,32	28,28

Wenn man das Nitrosoxymethylglyoxim in concentrirter Salzsäure auflöst, so färbt sich die Lösung zunächst gelblich, um alsdann unter Erwärmung und lebhafter Gasentwicklung farblos zu werden. Die Lösung enthält nun neben salzsaurem Hydroxylamin Chlorisonitrosoaceton und geringe Mengen von Chlormethylglyoxim. Die entweichenden Gase bestehen zum weitaus grössten Theile aus Stickoxydul; ein glimmender Spahn wird sofort durch sie entflammt. Daneben macht sich Chlor durch Geruch und Braunfärbung von Jodkalium bemerklich. Die Reaction verläuft im Wesentlichen nach folgenden Gleichungen:



Ein Theil der salpetrigen Säure setzt sich mit der Salzsäure unter Chlorbildung um; daher kommt es, dass einerseits die Menge des Stickoxyduls niemals der berechneten entspricht, andererseits stets etwas Chlormethylglyoxim oder Hydroxylamin in der Lösung verbleibt.

5,9 g Nitrosoxymethylglyoxim wurden mit 100 ccm 28 procentiger Salzsäure übergossen und die entweichenden Gase über Wasser, welches mit etwas flüssigem Paraffin bedeckt war, aufgefangen. Erhalten wurden 620 ccm Gas bei 18,5° und 760 mm Druck. Das entspricht 1,15 g N_2O , während 1,68 g berechnet sind. Die salzsaure Lösung wurde mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt und ausgeäthert. In der wässrigen Lösung liess sich Hydroxylamin durch Reduction Fehling'scher Lösung nachweisen, die ätherische Lösung hinterliess 4,3 g (ber. 4,6 g) fast reines Chlorisonitrosoaceton, welches durch Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeit und die Analyse erkannt wurde.

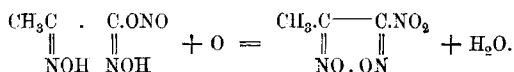
0,3403 g gaben 0,3990 AgCl = 29,00 pC. Cl; berechnet 29,22 pC.

Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin wurde ohne weitere Reinigung bei 175° schmelzendes Chlormethylglyoxim erhalten.

0,3375 g gaben 0,3521 AgCl = 25,82 pC. Cl; berechnet 26,01 pC.

Bei einem anderen Versuche wurden neben dem wiederum als Hauptproduct entstandenen Chlorisonitrosoaceton auch geringe Mengen Chlormethylglyoxim gewonnen.

Durch Oxydation mit grüner rauchender Salpetersäure (Säure vom specifischen Gewichte 1,37 mit salpetriger Säure gesättigt) wird das Nitrosoxylmethylglyoxim glatt in eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung verwandelt. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial ist der neue Körper in Alkalien unlöslich; es werden also die beiden Wasserstoffatome der Oximidgruppen entfernt sein. Gleichzeitig wird aber wahrscheinlich die Nitrosoxylgruppe in die Nitrogruppe umgelagert, denn der neue Körper giebt die Nitrosoreaction nicht mehr.



Zur Darstellung des Oxydationsproductes trägt man Nitrosoxylmethylglyoxim allmählich in die vier- bis fünffache Menge grüner Salpetersäure ein. Unter Entwicklung rother Dämpfe und Erwärmung entfärbt sich die Lösung, gleichzeitig fällt ein gelbes Oel aus, welches besonders schnell auf Zusatz von Wasser zu blättrigen Krystallen erstarrt. Nach dem Verdünnen mit dem dreifachen Volum Wasser werden die Krystalle abfiltrirt und zwischen Fliesspapier abgepresst. Aus den Mutterlaugen erhält man durch Ausäthern eine weitere geringere Menge derselben Substanz. Die Ausbeute beträgt etwa 95 pC. der berechneten. Durch Umkrystallisiren aus warmem verdünnten Alkohol gewinnt man den Körper in schönen, farblosen, glasglänzenden, brüchigen Blättern, die oberhalb 60° erweichen und bei $66-67^{\circ}$ schmelzen. Durch weiteres Umkrystallisiren wird der Schmelzpunkt nicht geändert.

0,2142 g gaben 0,1965 CO₂ und 0,0405 H₂O.

0,2165 g „ 56,2 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 744 mm Druck.

	Berechnet für C ₃ H ₃ N ₃ O ₄	Gefunden
C	24,83	25,02
H	2,07	2,10
N	28,97	28,74

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunkterhöhung ergab folgende Zahlen:

Alkohol	Substanz	Procent- gehalt	Erhö- hung	Mol.-Gew. berechnet für C ₃ H ₃ N ₃ O ₄
14,95	0,1686	1,143	0,073°	180
14,95	0,3255	2,207	0,167°	152
14,95	0,4871	3,302	0,246°	154
14,95	0,7858	5,330	0,386°	159

Durch heisse verdünnte Schwefelsäure wird der Körper nur langsam angegriffen; es entweichen stechend riechende Dämpfe, bei längerem Erhitzen wird Hydroxylamin abgespalten.

In kalter Natronlauge ist er unlöslich, beim Erhitzen löst er sich allmählich mit gelber Farbe. Ist etwas Alkohol zugegen, so tritt dabei ein eigenthümlicher Pfefferminzgeruch auf. Die Substanz gehört zweifellos in die Classe der zuerst von Koreff²²⁾ dargestellten, neuerdings besonders von Hollemann und Angeli²³⁾ untersuchten Oximhyperoxyde.

Derselbe Körper entsteht zuweilen in mehr oder weniger bedeutender Menge bei der freiwilligen Zersetzung des Nitrosoxylmethylglyoxims. So blieben einmal von 10 g des rohen Glyoxims bei der Auflösung in Wasser 3 g unlöslich zurück. Aus Alkohol schied sich der Rückstand in den charakteristischen Blättern vom Schmelzpunkt 66—67° aus und zeigte alle Eigenschaften des Hyperoxydes. Ein anderes Mal wurde der Körper bei dem Versuche erhalten, das Glyoxim aus heissem Benzol

²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 181.

²³⁾ Literatur s. a. S. 313.

umzukrystallisiren, wobei unter Entwicklung rother Dämpfe Zersetzung eintrat.

Es verdient Erwähnung, dass das dem Nitrosoxylmethylglyoxim analoge Chlormethylglyoxim durch grüne rauchende Salpetersäure nicht zu einem Hyperoxyd oxydirt, sondern unter Abspaltung von Hydroxylamin in Chlorisonitrosoaceton verwandelt wird. Das letztere kann der mit Wasser verdünnten Lösung durch Aether entzogen werden. Die Ausbeute betrug bei einem Versuche 36 pC. der berechneten. Der Schmelzpunkt wurde auch bei dieser Gelegenheit bei 105° beobachtet.

0,2230 g gaben 0,2632 AgCl entspr. 29,20 pC. Cl; ber. 29,22 pC.

Zur sicheren Identificirung wurde das Chlorisonitrosoaceton wieder in Chlormethylglyoxim verwandelt.

Beim Erhitzen mit Wasser wird das Nitrosoxylmethylglyoxim unter Entweichen von Stickoxydul, Kohlensäure und etwas Stickoxyd zersetzt. Kohlenoxyd entsteht nicht. Die Lösung enthält neben wenig Blausäure und Oxalsäure verschiedene noch nicht isolirte Producte.

In Natronlauge löst sich das Glyoxim mit gelber Farbe ebenfalls unter Entbindung von Stickoxydul; daneben bildet sich Natriumnitrit. Die organischen Zersetzungsproducte konnten noch nicht isolirt werden.

Eigenthümlich ist das Verhalten gegen Natriumdicarbonat. Trägt man in die wässrige Lösung des Körpers die für gleiche Moleküle berechnete Menge Natriumdicarbonat ein, so entweicht reichlich Kohlensäure und Stickoxydul, die Lösung färbt sich hellgelb und ein schweres, sandiges Pulver fällt zu Boden. Der Körper wird durch Waschen mit Wasser, in dem er so gut wie unlöslich ist, und Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol gereinigt. Aus letzterem Lösungsmittel, in welchem er ebenfalls schwer löslich ist, scheidet er sich beim Erkalten in Nadelchen aus, die bei $189 - 191^{\circ}$ unter heftiger Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergibt im Verein mit der Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $C_6H_8N_4O_4$.

0,1531 g gaben 0,2020 CO₂ und 0,0590 H₂O.

0,1510 g „ 36,8 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 748 mm Druck.

	Berechnet für C ₆ H ₈ N ₄ O ₄	Gefunden
C	36,00	35,98
H	4,00	4,29
N	28,00	28,20

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung ergab:

	Alkohol	Substanz	Procent- gehalt	Erhö- hung	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. berechnet
I.	20,47	0,1181	0,577	0,045 ^o	147	200
	20,47	0,2103	1,027	0,058 ^o	203,5	
	20,47	0,2818	1,377	0,077 ^o	205,8	
II.	19,45	0,0885	0,459	0,027 ^o	195	
	19,45	0,1664	0,862	0,060 ^o	165	
	19,45	0,2426	1,257	0,085 ^o	169	
					Mittel:	181

Die bedeutende Abweichung der bei der Molekulargewichtsbestimmung gefundenen Zahlen von den berechneten erklärt sich dadurch, dass sich der Körper in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur langsam und in geringer Menge auflöst. Am leichtesten wird er noch von Alkohol und Aceton aufgenommen.

In Alkalien löst er sich ohne Färbung leicht auf und wird schon durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Kochende Alkalien lösen ihn unter reichlicher Ammoniakentwicklung; versetzt man die mit Essigsäure angesäuerte Lösung mit Chlorcalcium, so erhält man ein Gemisch in Wasser ziemlich schwer löslicher Kalksalze, die noch nicht getrennt werden konnten. Die den Kalksalzen entsprechenden Säuren enthalten Stickstoff, sie gehen schwer in Aether über und bleiben beim Verdunsten desselben als Syrup zurück.

Durch Behandlung mit grüner Salpetersäure liefert der Körper in ziemlich geringer Ausbeute eine in Wasser schwer,

in Aether leicht lösliche Verbindung, die aus heissem Alkohol in kleinen Kryställchen vom Schmelzpunkt $113,5—115^{\circ}$ anschiesst.

0,1802 g gaben 0,1476 CO_2 und 0,0332 H_2O .

0,0562 g „ 13,4 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 748 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$	
C	22,36	22,47
H	1,86	2,05
N	26,09	26,42

Ueber die Constitution des Körpers $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$ lässt sich nach den vorliegenden Beobachtungen noch nichts aussagen; sicher ist nur, dass er aus zwei Molekülen Nitrosoxymethylglyoxim unter Austritt zweier Moleküle salpetriger Säure entsteht:



In der That enthält das alkalisch reagirende Filtrat reichliche Mengen Natriumnitrit.

Bemerkenswerth ist es, dass das analog constituirte Chlormethylglyoxim mit Natriumdicarbonat kein derartiges Condensationsproduct liefert, obgleich auch hier Salzsäure abgespalten wird.

Ätzende Alkalien zerlegen das Nitrosoxymethylglyoxim ebenfalls unter Bildung von Alkalinitrit, aber ohne Bildung des Condensationsproductes; dagegen wirkt Natriumcarbonat ebenso wie Dicarbonat.

Ein Ueberschuss des Carbonates beeinflusst den Verlauf der Reaction weder in qualitativer noch in quantitativer Hinsicht, man erhält stets etwa 25 pC. des Ausgangsmaterials, d. i. 37,5 pC. der nach der angegebenen Gleichung berechneten Ausbeute an Condensationsproduct. Diese Constanz der Ausbeute, die der berechneten nicht entspricht, deutet darauf hin, dass mehrere von einander abhängige Processe verlaufen. Leider ist es noch nicht gelungen, ausser Stickoxydul ein anderes Product zu fassen. Erwähnt sei nur, dass, wenn man das Filtrat von dem Conden-

sationsproduct mit salzsaurem Hydroxylamin versetzt, nach Beendigung der Entwicklung von Stickoxydul ansäuert und ausäthert, man geringe Mengen eines süsslich riechenden Oeles erhält, aus dem sich Krystalle absetzen, die sich durch Schmelzpunkt und alle charakteristischen Eigenschaften sicher als α -Isonitrosopropionsäure erweisen. Diese oder Brenztranbensäure entsteht demnach bei der Reaction, aber jedenfalls nur in sehr geringer Menge.

Bei der Darstellung des Nitrosoxylmethylglyoxims entsteht, wie oben mitgetheilt wurde, in reichlicher Menge ein öliges Product. Löst man dasselbe in Wasser und behandelt wiederum mit salzsaurem Hydroxylamin, so gelingt es, noch eine geringe Menge von dem festen Oxim daraus zu gewinnen; weitaus das Meiste bleibt aber beim Verdunsten des Aethers wieder als Oel zurück. Das Oel muss noch beträchtliche Mengen Nitrosoxylmethylglyoxim enthalten, denn es liefert bei der Behandlung mit Salzsäure eine reichliche Ausbeute an Chlorisonitrosoaceton und bei der Oxydation mit grüner Salpetersäure viel von dem bei 67° schmelzenden Hyperoxyd. Dagegen erhält man die äusserst charakteristische Reaction mit Natriumdicarbonat nicht, das schwer lösliche Condensationsproduct $C_6H_8N_4O_4$ wird höchstens in Spuren gebildet. Wenn man nicht annehmen will, dass in Folge der Anwesenheit anderer Körper die Einwirkung des Natriumdicarbonates in anderer Richtung verläuft, so bleibt noch die Möglichkeit, dass das Nitrosoxylmethylglyoxim in einer stereoisomeren öligen Modification vorliegt.

7,4 g des Oeles, aus dem durch mehrtägiges Stehen das feste Dioxim möglichst vollständig abgeschieden war, gaben wie oben beschrieben, mit Salzsäure zersetzt 3,1 g aus Benzol umkrystallisirtes Chlorisonitrosoaceton, d. i. 50 pC. der berechneten Ausbeute. Dasselbe wurde durch Schmelzpunkt und andere Eigenschaften, sowie durch Ueberführung in Chlormethylglyoxim identificirt.

3,6 g desselben Oeles wurden in wässriger Lösung mit 2 g Natriumdicarbonat behandelt. Die schwach alkalische Lösung

schied nur ein Harz ab, welches sich bald unter Gasentwicklung bis auf geringe in Alkohol leicht lösliche Spuren auflöste. Eine Probe desselben Oeles schied beim Stehen kein festes Dioxim mehr ab.

Aus 12 g eines von einer anderen Darstellung herrührenden Oeles wurden 7,5 g rohes Chlorisonitrosoaceton erhalten, welche etwa 4,2 g umkrystallisirtem entsprechen. Ausbeute 43 pC. der berechneten.

6 g Oel von einer weiteren Darstellung wurden mit grüner Salpetersäure oxydirt, die Lösung mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Um die Krystalle des Hyperoxydes gleich möglichst frei von Schmieren zu erhalten, wurde die ätherische Lösung mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, welche die öligen Producte mit rother Farbe aufnahm. Erhalten wurden 2,1 g des Hyperoxydes $C_3H_3N_3O_4$, entsprechend 35 pC. der berechneten Ausbeute.

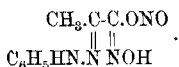
5,5 g desselben Oeles gaben mit Natriumdicarbonat nur 0,07 g in Wasser und Alkohol schwer lösliche Substanz, was etwa 0,3 g Nitrosoxylmethylglyoxim entsprechen würde.

Aus 8,6 g eines anderen Oeles wurden 2,75 g Hyperoxyd gewonnen = 32 pC. der berechneten Ausbeute.

Bei noch anderen Versuchen wurden gar 50—65 pC. der berechneten Ausbeute an Hyperoxyd erhalten.

Demnach dürfte das ölige Nebenproduct des Nitrosoxylmethylglyoxims zu einem Drittel bis zur Hälfte aus demselben Körper, oder wenigstens einem Stereoisomeren bestehen.

3. Hydrazoxim,



Um das dem Nitrosoxylmethylglyoxim entsprechende Hydrazoxim zu gewinnen, ist es nicht nöthig, das ölige Oxydationsproduct des Acetons zu isoliren. Man verdünnt vielmehr die Reactionsflüssigkeit mit viel Wasser und fällt fractionirt mit salzsaurem Phenylhydrazin. Die ersten stark verschmierten Fällungen werden entfernt, später erhält man gelbe, krystalli-

nische Niederschläge, denen aber immer noch etwas braunes Oel anhaftet. Zweckmässig behandelt man diese zunächst mit wenig Aether, der neben einem Theile des Hydrazoxims den grössten Theil der Schmieren aufnimmt. Das Ungelöste liefert bei der Behandlung mit mehr Aether dann meist eine schon ziemlich hell gelb gefärbte Lösung. Beide Lösungen werden gesondert mit Blutkohle geschüttelt, bis sie eine rein gelbe Farbe angenommen haben und mit Petroläther überschichtet. Das Hydrazoxim scheidet sich bei langsamer Mischung der Schichten in centimeterlangen, durchsichtigen, bernsteingelben Prismen ab. Die Mutterlaugen liefern beim Verdunsten weitere Mengen des Körpers. Zur völligen Reinigung ist meist eine Wiederholung des Verfahrens nöthig.

Die Krystalle enthalten wie diejenigen des Nitrosoxylmethylglyoxims Aether; an der Luft verwittern sie sofort unter Hinterlassung undurchsichtiger, schwefelgelber Pseudomorphosen.

Die lufttrockne Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 125—126°. In Alkohol und Aether ist der Körper leicht löslich, schwer in Chloroform und Petroläther. Er ist verhältnissmässig beständig, selbst in geschlossenen Gefässen hält er sich mehrere Monate unzersetzt, um jedoch schliesslich unter Gasentwicklung zu einer braunen Schmiere zu zerfliessen. In Folge seiner Unlöslichkeit in Wasser wird er selbst von concentrirter Salzsäure oder von Natriumcarbonatlösung nur langsam angegriffen.

I. 0,1955 g gaben 0,3495 CO₂ und 0,0850 H₂O.

II. 0,2171 g „ 0,3892 CO₂ „ 0,0925 H₂O.

III. 0,1608 g „ 0,2845 CO₂ „ 0,0695 H₂O.

I. 0,2158 g „ 47,8 ccm feuchten Stickstoff bei 24,5° und 758 mm Druck.

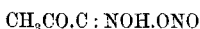
II. 0,2003 g gaben 44,8 ccm feuchten Stickstoff bei 16,5° und 749 mm Druck.

III. 0,1457 g gaben 31,8 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_4O_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	48,65	48,90	48,89	48,25
H	4,50	4,83	4,73	4,80
N	25,23	24,74	25,63	25,42

Zuweilen bleiben beim Auflösen des rohen Hydrazoxims in Aether geringe Mengen schwerer löslicher Producte zurück oder sie scheiden sich beim Versetzen mit Petroläther zuerst aus. Durch Auslesen können die grossen Krystalle des Hydrazoxims leicht von den kleinen Nadelchen der schwerlöslichen Substanz, die zudem fest an der Gefässwand haften, getrennt werden. Von den schwer löslichen Hydrazonen ist ein Theil in Ammoniak leicht löslich. Dieser Theil scheint aus Brenztraubensäurehydrazon zu bestehen, doch wurden bisher noch nicht genügende Mengen erhalten, um dies ganz sicher festzustellen.

Die mitgetheilten Thatsachen lassen es wohl als sicher erscheinen, dass das bei der Oxydation des Acetons entstehende Oel wenigstens zu einem bedeutenden Theile aus der Verbindung



besteht. Zweifelhaft bleibt nur die Constitution der Gruppe NO_2 , welche auch im Nitrosoxylmethylglyoxim erhalten bleibt. Die Leichtigkeit, mit der die Gruppe aus der letzteren Verbindung schon durch Natriumdicarbonat abgespalten wird, der Umstand ferner, dass die Verbindung ausgezeichnet die Nitroso-reaction liefert, die Thatsache schliesslich, dass die Gruppe bei der Einwirkung von Salzsäure leicht durch Chlor ersetzt wird, sprechen sehr für das Vorliegen der Nitrosoxylgruppe. Deshalb ist die oben angeführte Formel auch in dieser Abhandlung bevorzugt worden. Nachdem jedoch V. Meyer²⁴⁾ gezeigt hat, dass nitrirte aromatische Oxime, welche doch sicher eine wahre Nitrogruppe enthalten, diese bei der Einwirkung von Alkalien ebenfalls leicht als salpetrige Säure

²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1250.

abgeben, erscheint es doch als nicht ausgeschlossen, dass auch die hier in Frage kommenden Verbindungen die Nitrogruppe enthalten. Unter dieser Voraussetzung würden die Körper den Nitrolsäuren anzureihen sein. Es ist bekannt, dass schon die einfachen Nitrolsäuren gegen Alkalien nicht allzu beständig sind.

Vor einigen Jahren ²⁵⁾ hat Sandmeyer durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf Aceton ein höchst zersetzliches Oel erhalten, welches mit dem von uns beschriebenen viel Aehnlichkeit besitzt. Vor Allem konnte Sandmeyer durch Einwirkung von Salzsäure Chlorisonitrosoaceton daraus erhalten. Es ist demnach nicht unwahrscheinlich, dass auch in dem Sandmeyer'schen Oele Nitrosoxylisonitrosoaceton vorhanden gewesen ist. Unsere Substanz unterscheidet sich von der Sandmeyer'schen besonders dadurch, dass sie beim Erwärmen mit Säuren kein Aceton ausgiebt und dass sie bei der Zersetzung durch Erhitzen jedenfalls nur sehr wenig Brenztraubensäure liefert. Wir hegen keinen Zweifel daran, dass unsere Substanz und wohl auch die Sandmeyer'sche noch Gemische verschiedener Körper darstellen.

Aus 100 g Aceton erhielten wir durchschnittlich 70 g des zersetzlichen Oeles und aus diesem (s. S. 320) 50—80 g Nitrosoxylmethylglyoxim nebst öligen Nebenproducten. Rechnet man, dass im Durchschnitt ein Drittel aus festem Glyoxim besteht und dass das Oel noch etwa 40 pC. des Körpers oder eines Stereoisomeren enthält, so würde die Gesamtausbeute an Glyoxim durchschnittlich 40 g betragen, d. i. 16 pC. der auf Aceton berechneten theoretischen Ausbeute. Das ursprüngliche zersetzliche Oel dürfte demnach höchstens zur Hälfte aus Nitrosoxylisonitrosoaceton bestehen, wofür auch andere hier noch nicht mitzutheilende Versuche sprechen. — Mit der Ermittlung der anderen Bestandtheile des Oeles sind wir beschäftigt. Da das Oel beim Erwärmen mit Wasser dieselben Spaltungsproducte liefert wie das Aceton bei der Oxydation mit Salpetersäure,

²⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 639.

nämlich Stickoxydul, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Blausäure und Oxalsäure, so verspricht die weitere Untersuchung desselben für die Aufklärung des Verlaufes der Oxydation des Acetons durch Salpetersäure nicht unwichtige Anhaltspunkte zu liefern.

Ueber die Oxydation des Paraldehyds durch Salpetersäure.

Bei der Oxydation des Paraldehyds durch Salpetersäure haben wir bisher trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen stickstoffhaltige Verbindungen, welche den aus Aceton erhaltenen entsprechen, nicht isoliren können.

Wenn man nach der Vorschrift von Forcrand²⁶⁾ Paraldehyd oxydirt und nach Beendigung der Reaction die Lösung durch Destillation im luftverdünnten Raume im Wasserbade auf etwa ein Viertel des Volums einengt, so gehen neben den bekannten Reactionsproducten Ameisensäure und Essigsäure, sowie etwas unverändertem Paraldehyd auch geringe Mengen von Formaldehyd über. Die letzten Antheile des Destillates enthalten nicht unbedeutende Mengen von Glyoxal. Zum Nachweise dieser Körper unterwirft man das Destillat am besten einer nochmaligen Fractionirung unter gewöhnlichem Druck.

Die ersten Destillate liefern bei der fractionirten Fällung mit Phenylhydrazin meist nur ölige Hydrazone, die späteren krystallisirte. Aus den ersten Antheilen der krystallisirten Niederschläge kann durch Krystallisiren aus Alkohol in geringer Menge das von Tollens und Wellington²⁷⁾ aus Formaldehyd und Phenylhydrazin dargestellte Trimethylendiphenylhydrazin vom Schmelzpunkt 181—182° isolirt werden.

0,1663 g gaben 0,4330 CO₂ und 0,0960 H₂O.

0,2305 g „ 46,55 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 751 mm Druck.

²⁶⁾ Bull. de la soc. chim. **41**, 242.

²⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3300.

	Berechnet für (CH ₂) ₃ (N ₂ C ₆ H ₅) ₂	Gefunden
C	71,43	71,02
H	6,35	6,41
N	22,22	22,44

Ein Vergleich des Körpers mit dem aus Formaldehyd und Phenylhydrazin dargestellten ergab deren völlige Identität.

Die späteren bei der fractionirten Fällung mit Phenylhydrazin erhaltenen Niederschläge sind in Alkohol leicht löslich. Durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Schwefelkohlenstoff gewinnt man daraus das bei 173—175° schmelzende Osazon des Glyoxals.

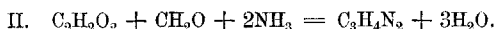
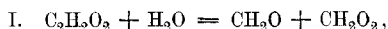
0,1447 g gaben 30,65 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 758 mm Druck, entsprechend 23,92 pC. N; berechnet 23,54 pC.

Auch hier wurde durch Vergleichung mit dem Osazon des Glyoxals die Identität erkannt.

Das Glyoxal ist danach mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

Ueber Glyoxalinbildung.

Mit Ammoniak liefert das Glyoxal bekanntlich Glycosin und Glyoxalin. Die Glyoxalinbildung wird nach den Versuchen von Ljubawin²⁸⁾ in der Weise erklärt, dass ein Theil des Glyoxals unter der Einwirkung des Ammoniaks in Formaldehyd und Ameisensäure zerfällt, von denen ersterer sich wie andere Aldehyde mit dem übrigen Glyoxal und Ammoniak condensirt:



Die bei der Reaction auftretende Ameisensäure ist von Ljubawin nachgewiesen.

Der Zerfall des Glyoxals in Formaldehyd und Ameisensäure ist einigermassen auffällig, da Alkalien das Glyoxal bekanntlich in die unter den vorliegenden Bedingungen beständige Glycolsäure verwandeln. Man stellt nun das Glyoxalin

²⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1366; **15**, 1448 und 3088.

gewöhnlich aus dem rohen, eingedampften Einwirkungsproduct der Salpetersäure auf Aldehyd oder Paraldehyd dar. Ob Ljubawin für seine Versuche reines Glyoxal benutzt hat, haben wir, da uns die Originalliteratur nicht zugänglich war, nicht in Erfahrung gebracht. Jenes Product giebt nun aber, wie oben gezeigt, bei der Destillation im Wasserbade Formaldehyd ab und es erscheint daher nicht als unmöglich, dass der für die Glyoxalinbildung nöthige Formaldehyd, vielleicht in Gestalt eines Polymeren von vornherein darin vorhanden ist. Dass das rohe Reactionsproduct auch Ameisensäure enthält, ist schon von Ljubawin nachgewiesen.

Wir haben deshalb reines Glyoxal aus der Baryumdisulfitverbindung, die ihrerseits aus umkrystallisirter Natriumdisulfitverbindung gewonnen war, hergestellt und gefunden, dass dasselbe in der That mit Ammoniak sowohl Glyoxalin als auch Ameisensäure liefert.

Das Glyoxal wurde, in wenig Wasser gelöst, mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit bis zum bleibenden Geruch versetzt. Glycosin entstand nur in Spuren. Dann wurde die mit überschüssiger Kalilauge versetzte Flüssigkeit häufig ausgeäthert. Der Aether hinterliess Glyoxalin, welches durch Schmelzpunkt und Ueberführung in das von Bamberger und Berlé²⁹⁾ beschriebene Dibenzoyldiamidoäthylen vom Schmelzpunkt 202° identificirt wurde.

Die ausgeätherte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure destillirt und im Destillate die Ameisensäure durch Reduction von Silberlösung und durch das charakteristische Bleisalz nachgewiesen.

0,1781 g gaben 0,1824 PbSO₄, entspr. 69,94 pC. Pb; berechnet 69,63 pC.

Der zur Glyoxalinbildung nöthige Formaldehyd entsteht also thatsächlich neben Ameisensäure aus dem Glyoxal. Wenn das aber der Fall ist, so muss man die Ausbeute an Glyoxalin

²⁹⁾ Diese Annalen **273**, 353.

Annalen der Chemie **277**. Bd.

verdoppeln können, wenn man der Lösung des Glyoxals die nöthige Menge Formaldehyd von vornherein zusetzt.

Einige Versuche haben das bestätigt.

250 g Paraldehyd wurden in bekannter Weise mit Salpetersäure oxydirt, das Rohproduct eingedampft, in wenig Wasser gelöst und zur Entfernung von Oxalsäure und der Hauptmenge der Glycol- und Glyoxylsäure mit Calciumcarbonat digerirt. Das Filtrat von den Kalksalzen wurde in zwei gleiche Theile getheilt, der eine nach Zusatz von 28 g einer 40 procentigen Formaldehydlösung, der andere ohne Zusatz mit Ammoniak behandelt. In beiden Fällen schieden sich noch geringe Mengen von Kalksalzen neben sehr wenig Glycosin ab. Die Filtrate wurden gesondert eingedampft und der Destillation unterworfen. Die Menge des über 200° übergehenden Glyoxalins, welches vollständig erstarrte, betrug bei der Portion, welche ohne Zusatz von Formaldehyd verarbeitet war, 7 g, bei der anderen 17,5 g. Bei einem ganz analog durchgeführten Versuche wurden 8,5 und 15 g rohes Glyoxalin erhalten. Es sei noch erwähnt, dass 100 g dieses Rohglyoxalins etwa 80 g ganz reines liefern.

Nach diesen Versuchen erscheint es zweckmässig, bei der Darstellung des Glyoxalins den jetzt leicht zugänglichen Formaldehyd von vornherein zuzusetzen.

Gelegentlich einiger mit dem Glyoxalin angestellter Versuche haben wir schon vor längerer Zeit das inzwischen von F. Rung und M. Behrend³⁰⁾ beschriebene Nitroglyoxalin erhalten und zwar auf genau dieselbe Weise wie jene Forscher angeben. Es seien daher nur die Resultate der Analyse hier angeführt:

0,2104 g gaben 0,2462 CO₂ und 0,0513 H₂O.

0,2069 g „ 68,6 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 749 mm
Druck...

³⁰⁾ Diese Annalen **271**, 30.

	Berechnet für $C_3H_3N_2.NO_2$	Gefunden
C	31,86	31,91
H	2,65	2,71
N	37,17	37,39

Die Reinigung des Körpers haben wir durch Lösen in wenig warmer concentrirter Salzsäure und Hinzufügen von heissem Wasser bewirkt. Beim Erkalten scheiden sich schöne Nadelchen ab.

Bei der Einwirkung alkalischer Reductionsmittel bilden sich schön blaue Farbstoffe.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Freiburg i. B. (Abtheilung der medicinischen
Facultät, Prof. Baumann).

Ueber Thioverbindungen von Aldehyden der aromatischen Reihe und deren Ueberführung in Stilbenderivate;

von K. Kopp.

(Eingelaufen am 25. Juli 1893.)

Thioaldehyde.

Bei der trocknen Destillation des Benzylidensulfides, welches nach Baumann und Fromm¹⁾ einen hochpolymeren Thiobenzaldehyd $(C_7H_6S)_{10}$ oder $(C_7H_6S)_{12}$ darstellt, hat Laurent²⁾ zuerst die Bildung von Stilben und Thionessal (Tetraphenylthiophen) neben reichlicher Schwefelwasserstoffentwicklung beobachtet. Später empfahl Klinger³⁾ als eine

¹⁾ Ueber Benennung dieser Substanzen vergl. Baumann und Fromm, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1439.

²⁾ Diese Annalen **52**, 348 und Berzel. Jahresber. **25**, 616.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1878.