

p-Tritolylbiuret

wird analog wie Triphenylbiuret aus *p*-Tolylycyanat und *p*-Ditolylharnstoff gewonnen. Schmelzpunkt 155—156°. Bei höherem Erhitzen tritt regressive Zersetzung ein.

Ber. für $C_{23}H_{23}N_3O_2$		Gefunden		
C	73.99	73.7	74.3	— pCt.
H	6.16	6.63	6.6	— »
N	11.26	—	—	11.6 »

o-p-Ditolylbiuret

entsteht beim Erhitzen von Mono-*p*-Tolylharnstoff vom Schmelzpunkt 176° mit überschüssigem *p* Tolylycyanat bei 150—160°. Die aus verdünntem Alkohol erhaltenen weissen Nadeln sintern bei 210° zusammen und schmelzen zwischen 216 und 224°.

Ber. für $C_{16}H_{17}N_3O_2$		Gefunden	
N	14.8	15.2 pCt.	

Diphenyl-*p*-Tolylbiuret

wird erhalten aus Diphenylharnstoff und *p*-Tolylycyanat bei 1stündigem Erhitzen auf 160—170°. Schmelzpunkt 214—216°.

Ber. für $C_{21}H_{19}N_3O_2$		Gefunden	
N	12.17	12.47 pCt.	

Diphenyldimethylharnstoff $CO(NC_6H_5 \cdot CH_3)_2$ geht weder mit Phenyl- noch mit *p*-Tolylycyanat eine Verbindung ein.

80. Roland Scholl: Umwandlung von Ketoximen in Pseudonitrole.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die interessanten, von V. Meyer entdeckten Pseudonitrole¹⁾ gehörten bisher zu den schwierigst zugänglichen Substanzen. Die Umwandlung der secundären Alkyljodide in die entsprechenden Nitroderivate und deren Nitrosirung zu Pseudonitrolen bilden ebenso umständliche als verlustreiche Operationen. Da ausserdem die erste Phase derselben für die höheren Homologen sehr bald nicht mehr durchführbar ist, so beschränkt sich wohl aus diesem Grunde unsere

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 120 und 180, 133.

Kenntniß der Pseudonitrole auf die beiden ersten Glieder der Propyl- und Butylreihe.

Einige Versuche über die Constitution der Knallsäure, welche ich im vergangenen Semester auf Veranlassung von Hrn. Prof. Hantzsch unternahm, führten mich dazu, die Einwirkung von Brom auf Acetoxim zu studiren. Ich erhielt dabei unerwartete Resultate, welche mich von dem ursprünglichen Ziele ablenkten, dagegen zu einer bequemen Darstellungsmethode der Pseudonitrole führten.

Bringt man Brom zu einer alkalischen Acetoximlösung, so bemerkt man sofort die Ausscheidung eines blau gefärbten Oeles, bei welchem indess die blaue Farbe nichts wesentliches ist, sondern durch die Beimengung eines in geringen Mengen mitgebildeten Nebenproductes bedingt wird¹⁾.

Diese so auffällige Blaufärbung führte mich auf den Gedanken, dass sich bei dem angegebenen Prozesse vielleicht das Propylpseudonitrol in geringer Menge mitgebildet haben könnte, da die Pseudonitrole bekanntlich ihren Lösungen eine intensiv blaue Farbe ertheilen.

Eine derartige partielle Umwandlung von Acetoxim in Propylpseudonitrol:



durch unterbromigsaures Natron erscheint nicht unwahrscheinlich; es könnte ein Theil des Acetoxims durch die oxydirende Wirkung des unterbromigsauren Natrons unter Abgabe von Stickstoffoxyden zerfallen, und diese letzteren in statu nascendi noch unverändertes Acetoxim in Propylpseudonitrol überführen, in ähnlicher Weise, wie nach V. Meyer schon bei der Einwirkung von Kalilauge auf Nitroäthan und nachherigem Ansäuern zum Theil Aethylnitrolsäure entsteht²⁾.

War die obige Vermuthung richtig, so konnte man erwarten, dass sich auch beim Einleiten von Stickstoffoxyden in Acetoximlösungen Propylpseudonitrol bilde. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Leitet man Salpetrigsäureanhydrid in eine ätherische Acetoximlösung — in anderen Lösungsmitteln gelingt die Reaction nicht oder schlecht — so beginnen sich nach etwa 20 Minuten aus der dunkelgrün gewordenen Flüssigkeit Gasblasen von Stickoxyd zu entwickeln. Unterbricht man jetzt das Einleiten, so färbt sich die

¹⁾ Nach Möhlau und Hoffmann (diese Berichte XX, 1505) ist das betreffende Oel im wesentlichen der Unterbromigsäureester des Acetoxims; dieselben erhielten bei Einwirkung von unterchloriger Säure auf Acetoxim ebenfalls blau gefärbte Oele.

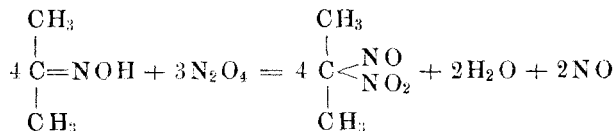
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 89.

ätherische Lösung allmählich intensiv blau und nach dem Waschen mit Natronlauge und Abdunsten des Aethers erhält man nahezu chemisch reine Krystalle von Propylpseudonitrol.

Da die Beobachtung des Reactionsverlaufes zu der Vermuthung führte, dass weniger das Stickstofftrioxyd, als vielmehr das demselben beigemengte Stickstofftetroxyd das wirkende Agens sei, so wurde der Versuch mit Stickstofftetroxyd allein angestellt. Beim Einleiten dieses Gases beginnt die Reaction unter Gasentwicklung sofort; da man indess auch so keinen sicheren Anhaltspunkt für das Ende der Reaction hat, arbeitet man mit flüssigem Stickstofftetroxyd in berechneten Mengen und verfährt so, dass man 1 Theil (4 Mol.) Acetoxim in 20 Theilen Aether löst und etwas weniger als die berechnete Menge (0,94 Theile = 3 Mol.) Stickstofftetroxyd dazubringt. Diese Lösung bleibt unter Vermeidung von Temperaturerhöhung so lange stehen, bis sie eine tiefblaue Farbe angenommen hat und kein Gas mehr entwickelt. Hierauf wäscht man zuerst mit Natronlauge, dann mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und verduunstet den Aether im Vacuum. Es hinterbleiben farblose Krystalle, die von geringen öligen Beimengungen durch Abpressen auf dem Thonteller befreit werden und alsdann das chemisch reine Pseudonitrol vom Schmelzpunkt 76° und sämmtlichen von V. Meyer angegebenen Eigenschaften darstellen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_3H_5N_2O_3$	Gefunden
N 23.75	23.69 pCt.

Man erhält so aus 5 g Acetoxim 2 g, d. h. 25 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Propylpseudonitrol nach der Gleichung:



Diese Darstellungsmethode eines Pseudonitrols aus dem zugehörigen Oxim scheint sich auf sämmtliche Homologe ausdehnen zu lassen.

Butylpseudonitrol $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{NO}_2 \end{array} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ aus Methyläthylketoxim

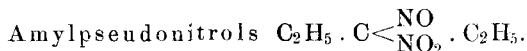
entsteht in vollständig gleicher Weise; aus 2 g Methyläthylketoxim und 1.6 g flüssigen Stickstofftetroxyds erhält man ca. 1 g Butylpseudonitrol, was einer Ausbeute von 33 pCt. der theoretischen Menge entspricht. Dasselbe bläut sich zwischen 40 und 45° und schmilzt bei 58° , ist sonach mit dem von V. Meyer und Locher aus secundärem Nitrobutan erhaltenen ¹⁾ vollständig identisch.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 136.

Amylpseudonitrol aus Diäthylketoxim.

Diäthylketoxim $C_2H_5 \cdot CNOH \cdot C_2H_5$, bisher noch nicht bekannt, wird erhalten, wenn man Diäthylketon mit der Lösung berechneter Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Aetznatron, nach Zufügen von Alkohol bis zur homogenen Lösung, 1 bis 2 Stunden am Rückflusskühler kocht; hierauf den Alkohol abdestillirt und das aus der wässrigen Flüssigkeit ölig ausgeschiedene Oxim in Aether aufnimmt. Beim Destilliren der getrockneten ätherischen Lösung wird das Diäthylketoxim als ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel vom Siedepunkt $162 - 163^\circ$ bei 726 mm erhalten.

2 g dieses Oxims und 1.36 g Stickstofftetroxyd geben unter den oben angegebenen Bedingungen beim Verdunsten der dunkelblauen, mit Natronlauge gewaschenen, getrockneten ätherischen Lösung reichlich 1 g, d. h. ca. 35 pCt. der theoretischen Ausbeute dieses bisher noch nicht bekannten



Eine Stickstoffbestimmung bewies die vollständige Reinheit des direct abgepressten Productes.

Ber. für $C_5H_{10}N_2O_3$	Gefunden
N 19.17	19.18 pCt.

Auch dieses höher molekulare Pseudonitrol zeigt noch alle charakteristischen Eigenschaften der Gruppe; in festem Zustande grosse farblose tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 63° bildend, löst es sich insbesondere wie die niederen Homologen mit blauer Farbe in Chloroform und Aether, bläut sich auch vor dem Schmelzen bereits bei 58° .

Octylpseudonitrol aus Methylhexylketoxim.

Das Methylhexylketoxim, analog wie das Diäthylketoxim aus gewöhnlichem Methylhexylketon dargestellt, siedet nach meiner Beobachtung zwischen 213 und $214^{0.1)}$ bei 725 mm. Bei den Versuchen zur Darstellung des zugehörigen Octylpseudonitrols aus 2 g Methylhexylketoxim und 1 g Stickstofftetroxyd wurde indess auch unter Einhaltung aller oben angegebenen Bedingungen nur ein tief blau gefärbtes, in Wasser unlösliches Oel von sehr intensivem, an Rochefort-Käse erinnerndem Geruch erhalten. Dasselbe ist sicher sehr reich an Octylpseudonitrol, denn beim Erwärmen zersetzt es sich plötzlich

¹⁾ Die Angaben von Béhal (Bull. soc. chim. 47, 164), nach welchen das Methylhexylketoxim bei $116 - 117^\circ$ und das isomere Caprylaldoxim bei $121 - 123^\circ$ siedend sollen, beruhen wohl auf einem Irrthum resp. Druckfehler: das nächst niedere homologe Oenanthaldoxim siedet schon bei 195° .

unter Entwicklung brauner Dämpfe von Stickstoffoxyden. Wahrscheinlich besitzt dieses Pseudonitrol einen sehr niederen Schmelzpunkt und wird durch geringe Verunreinigungen am Krystallisiren verhindert.

Bei der leichten Darstellung der Oxime aus dem jetzt so billigen Hydroxylamin dürfte diese Methode der Gewinnung von Pseudonitrolen derjenigen aus den schwer zugänglichen Nitrokörpern entschieden vorzuziehen sein.

Versuche über die Anwendung dieser Reaction auf die verschiedenen anderen Oximidverbindungen sind im Gange.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

81. Richard Möhlau: Ueber die Identität des Diphenyldiisindols und des Pr-3-Phenylindols.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Von L. Wolff wurde kürzlich¹⁾ die Ansicht geäußert, das durch Condensation des Acetophenon- oder Phenacylanilids $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ entstehende Diphenyldiisindol²⁾ besitze nicht die Formel $C_{28}H_{22}N_2$, sondern die von mir zuerst angegebene einfachere Formel $C_{14}H_{11}N$ ³⁾ und sei als Pr-3-Phenylindol aufzufassen.

Gelegentlich seiner so interessanten Synthesen von Indolderivaten⁴⁾ hat E. Fischer beobachtet, dass der durch Vereinigung von Phenylacetaldehyd mit Phenylhydrazin entstehende Körper beim Schmelzen mit Chlorzink in das Pr-3-Phenylindol übergeht; indessen finden sich nähere Angaben über die Eigenschaften dieser Verbindung in der citirten Abhandlung nicht vor. Falls die Wolff'sche Ansicht richtig war, musste das Diphenyldiisindol mit diesem Phenylindol identisch sein. Ich wandte mich daher an Hrn. E. Fischer mit der Bitte, die beiden Verbindungen mit einander zu vergleichen. Hr. Fischer hatte die Güte, mir umgehend zu erwiedern, dass er diese Vergleichung in-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 123.

²⁾ Diese Berichte XV, 2480. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung ist fälschlich zu 181^0 angegeben. Derselbe liegt bei 185^0 (uncorrig.), übereinstimmend mit der Angabe meiner ersten Mittheilung.

³⁾ Diese Berichte XIV, 174.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 135.