

eingedampft. Die dabei durch Dissociation entstandene Metachinaldincarbonsäure liess sich von dem beigemengten Chlorammonium durch Auswaschen mit kaltem Wasser vollständig trennen. Ich krystallisirte dieselbe dann aus Alkohol um, wobei sie sich in zarten, wollartigen Nadelchen ausschied. Sie hatte alle Eigenschaften mit der von Rist sowohl aus Metatoluchinaldin und Metacyanchinaldin und der v. Miller und Döbner aus Metaamidobenzoësäure erhaltenen Metachinaldincarbonsäure gemein. Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 0.1277 g lufttrockner Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.33 g Kohlensäure und 0.0586 g Wasser.
 II. 0.1133 g Substanz gaben 7.8 ccm Stickstoff bei 18° Temperatur und 718 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_{11}H_9NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	70.59	70.48	— pCt.
H	4.81	5.09	— »
N	7.48	—	7.65 »

Die Verseifung des Nitrils zur Säure war mit guter Ausbeute vor sich gegangen.

Die eben beschriebenen Versuche erlauben, die von Döbner und v. Miller einstweilen als β Sulfosäure bezeichnete Chinaldinsulfosäure als Metachinaldinsulfosäure anzusprechen.

Zugleich ist damit erwiesen, dass das Kalischmelzproduct dieser Säure, bis jetzt β -Oxychinaldin genannt, sofern durch die Kalischmelze keine Ortsveränderung eingetreten ist, als Metaoxychinaldin betrachtet werden muss.

580. Roland Scholl: Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf aromatische Ketoxime und auf Glyoxime.

(Eingegangen am 22. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

A. Umwandlung von aromatischen Ketoximen in Dinitromethanderivate.

Vor zwei Jahren¹⁾ habe ich gezeigt, dass sich beim Behandeln von aliphatischen Ketoximen in ätherischer Lösung mit Stickstofftetroxyd die von V Meyer entdeckten Pseudonitrole bilden. Es stand zu erwarten, dass die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime der aromatischen Reihe in gleichem Sinne verlaufen werde.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 506

Dahin zielende Versuche haben indess ergeben, dass die Reaction in der aromatischen Reihe zwar in derselben Richtung verläuft, dass sie aber nicht bei der Bildung der Pseudonitrole stehen bleibt. Sie führt vielmehr zu Körpern, welche den von V. Meyer und Locher zuerst durch Oxydation der Pseudonitrole¹⁾ erhaltenen Dinitromethanderivaten der Fettreihe zu entsprechen scheinen.

Diphenyldinitromethan aus Benzophenonoxim.

6 g Benzophenonoxim, nach dem von Auwers angegebenen Verfahren²⁾ bereitet, werden, in 120 g Eiteläther gelöst, mit 3.5 g Stickstofftetroxyd versetzt. Die so erhaltene braune Lösung bleibt 10 Minuten stehen, wird sodann zur Entfernung von Salpeter- und salpetriger Säure mit Natronlauge geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether im Vacuum verdunstet. Beim Einhalten dieser Bedingungen erhält man sofort fast reine bis zu 2 cm lange wohlausgebildete tafelförmige scheinbar klinorhombische Krystalle in einer Ausbeute von 5.5 g. Zur Reinigung werden dieselben in heissem Alkohol gelöst und unter Umrühren mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Man erhält den Körper so in glänzenden farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 78—78.5°. Derselbe ist leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton, Aether, Benzol, Eisessig, heissem Alkohol, bildet keine gefärbten Lösungen wie die Pseudonitrole, zersetzt sich aber wie diese bei höherer Temperatur, etwa 98°, unter Gasentwicklung und Abgabe brauner Dämpfe. Hält man die zu seiner Darstellung angegebenen Bedingungen nicht ein, so wird ein Oel erhalten, das je nach Umständen ein Gemisch der neuen Substanz mit unverändertem Benzophenonoxim oder zurückgebildetem Benzophenon darstellt.

Der oben erwähnte alkalische Auszug der ätherischen Lösung enthält ausser Salpeter- und salpetriger Säure keine fassbaren Producte.

Die auf gewisse charakteristische Unterschiede in seinem physikalischen Verhalten gegründete Annahme, der Körper gehöre nicht in die Klasse der Pseudonitrole, wurde durch die Elementaranalyse bestätigt:

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	
C	60.44	60.18	—	—	pCt.
H	4.30	3.96	—	—	»
N	—	—	11.01	11.06	»

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 147.

²⁾ Diese Berichte XXII, 606.

	Berechnet		Berechnet
für $C_6H_5C \begin{smallmatrix} NO_2 \\ NO \end{smallmatrix} C_6H_5 = C_{13}H_{10}N_2O_3$			für $C_{13}H_{10}N_2O_4$
C	64.46		60.46 pCt.
H	4.13		3.87 »
N	11.57		10.85 »

Die Substanz ist vorsichtig und unter Zuhülfenahme einer sehr langen Kupferspirale zu verbrennen, da sonst braune Stickstoffoxyde in die Absorptionsgefäße übergehen.

Der Körper enthält also 1 Atom Sauerstoff mehr als das zu erwartende Pseudonitrol; der einfachsten Annahme nach ist derselbe nach Analogie mit den Dinitromethanhomologen der Fettreihe durch weitere Oxydation von primär gebildetem Benzhydrilpseudonitrol $C_6H_5C \begin{smallmatrix} NO_2 \\ NO \end{smallmatrix} C_6H_5$ entstanden und hätte demnach die Formel



Es musste aber auch die Möglichkeit des bei der Reaction erfolgten Eintrittes einer Nitrogruppe in einen Benzolkern in Betracht gezogen werden. Zur Entscheidung dieser Frage wurde der Körper der Reduction unterworfen. Die erstere Annahme als die richtige vorausgesetzt, hatte man ein im Methankohlenstoff substituirtes Diphenylmethan zu erwarten, im letzteren Falle musste man zu einem Abkömmling des Anilins gelangen. Der Versuch hat zu Gunsten des ersteren Falles entschieden.

Löst man die reine Substanz in ca. 30 Theilen Eisessig und setzt vorsichtig, so dass die Temperatur nicht über ca. 25° steigt, Zinkstaub hinzu, bis die Erwärmung nur noch träge erfolgt und sich Gasblasen zu entwickeln beginnen, so scheidet sich beim Eingiessen der Reductionsflüssigkeit, welche ausgeschiedenes Zinkacetat enthält, in viel kaltes Wasser ein weisser krystallinischer Körper aus. Derselbe wird auf dem Filter gesammelt, abgepresst, zur Trennung von beigemengtem Zinkstaub in Aether gelöst und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so Krystalle vom Schmelzpunkt des Benzophenonoxims 139—140°. Dass in der That dieser Körper vorlag, wurde ausser durch die Uebereinstimmung in den physikalischen Eigenschaften durch eine Stickstoffbestimmung erwiesen, welche ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5)_2C=NOH$
N	7.36	7.11 pCt.

Das Filtrat von dem Benzophenonoxim wird mit wenig Aether gewaschen, hierauf alkalisch gemacht und mit Aether ausgezogen. Beim Abdampfen des letzteren hinterbleibt ein nach Benzhydrilamin riechendes Oel, welches rasch Kohlensäure aus der Luft anzieht und

ein schwerlösliches salzsaures Salz liefert. Die ganze Oelmenge wird daher behufs Reinigung in das salzsaure Salz verwandelt, dieses durch Wasserzusatz in Lösung gebracht und zur Entfernung von Verunreinigungen mit Aether gewaschen. Das beim Alkalischemachen wieder ausfallende Oel wird in Aether aufgenommen, und aus der ätherischen Lösung nach dem Trocknen derselben durch Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas gefällt. Der so in feinen Nadelchen erhaltene über Schwefelsäure getrocknete Körper erwies sich als salzsaures Benzhydrylamin vom Schmelzpunkt 270°.

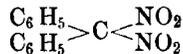
	Gefunden	Ber. für (C ₆ H ₅) ₂ CH.NH ₂ .HCl
Cl	16.14	16.17 pCt.

Seine Identität wurde ferner nachgewiesen durch Ueberführung in das Platindoppelsalz, welches bei Zusatz von Platinchlorid zu seiner concentrirten heissen wässrigen Lösung sofort in gelben Krystallen ausfällt und, über Schwefelsäure getrocknet, die geforderte Zusammensetzung [(C₆H₅)₂CH.NH₂).HCl]₂PtCl₄ + 2H₂O zeigt:

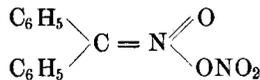
	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	4.79	4.44 pCt.
		für wasserfreies Salz
Pt	25.10	25.07 pCt.

Da der fragliche Dinitrokörper bei der Reduction also Benzophenoxim und Benzhydrylamin liefert, enthält er unzweifelhaft keine Nitrogruppe im Benzolkern, vielmehr den Complex N₂O₄ am Methan-kohlenstoff.

V. Meyer hat bekanntlich den von ihm erhaltenen sekundären Dinitrokörpern die Formel $\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ C_n H_{2n+1} \end{matrix} > C < \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}$ beigelegt, weil sich so ihre Bildung aus den Pseudonitrolen, welche nach seiner ursprünglichen Auffassung die Gruppe $>C < \begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix}$ enthalten, also wahre Nitro-nitrosokörper sind, am ungezwungensten erklärt¹⁾. Der Körper aus Benzophenoxim hätte dann die Constitution



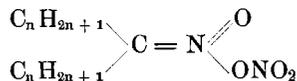
und wäre als Diphenyldinitromethan zu bezeichnen. Eine solche Formel erklärt indessen seine Reduction zu Benzophenoxim nicht gerade in einfachster Weise und es sei nur angedeutet, dass eine Formel wie



¹⁾ V. Meyer und Locher, Ann. Chem. Pharm. 180, 147.
V. Meyer, diese Berichte IX, 701.

nicht nur dieser Anforderung gerechter wird, sondern sich auch der Bildung des Körpers bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzophenonoxim besser anpasst.

Bekanntlich reagieren die sekundären Dinitrokörper der Fettreihe bei der Reduction analog dem Diphenyldinitromethan. Sie liefern zwar keine Oxime, aber die Componenten derselben, Ketone und Hydroxylamin. Auch für sie käme also die allgemeine Formel



in Betracht.

V. Meyer hat in seiner Abhandlung »Ueber die negative Natur organischer Radikale und die Frage der Existenz wahrer Nitrosokörper«, ¹⁾ gestützt unter anderem auch auf meine Darstellungsweise der Pseudonitrole, für diese die Möglichkeit einer esterartigen Constitution $\begin{array}{c} \text{C}_n \text{H}_{2n+1} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{N} - \text{O} - \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_n \text{H}_{2n+1} \end{array}$ betont. Man sieht, dass obige Auffassung der secundären Dinitrokörper hiermit in bestem Einklange stünde.

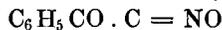
Der Einwand, dass die primären Reductionsproducte der secundären Dinitrokörper nicht die Oxime, sondern die Ketone und Hydroxylamin seien, dass das bei der Reduction von Diphenyldinitromethan erhaltene Benzophenonoxim also aus vorgebildetem Benzophenon und essigsauerm Hydroxylamin entstanden sei, wurde durch das Experiment widerlegt. 1 Mol. in Eisessig gelösten Benzophenons wurde unter den bei der Reduction von Diphenyldinitromethan obwaltenden Bedingungen mit 2 Mol., also einem Ueberschusse, von nach Lossen bereitetem Hydroxylaminacetat zusammengebracht und die Lösung 20 Minuten bei einer Temperatur zwischen 25 und 30° gehalten. Beim Eingiessen derselben in kaltes Wasser schied sich ein rasch erstarrendes Oel aus, welches filtrirt und getrocknet den Schmelzpunkt des Benzophenons zeigte. Benzophenonoxim ist demnach ein directes Reductionsproduct des Diphenyldinitromethans.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass die Möglichkeit einer verschiedenen Constitution der Gruppe $>\text{C} = \text{N}_2\text{O}_4$ in dem Diphenyldinitromethan einerseits und den secundären Dinitrokörpern der Fettreihe andererseits nicht ganz ausgeschlossen scheint. Für diese Möglichkeit spricht der Umstand, dass die letzteren bei gegen 200° liegenden Temperaturen unzersetzt sieden, während das Diphenyldinitromethan sich bereits bei 98° zu zersetzen beginnt. Immerhin sei dieser letztere Körper und entsprechend alle ähnlich constituirten der Kürze und Einfachheit wegen als Diphenyldinitromethan bezeichnet.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1291 und Lehrbuch der organischen Chemie von V. Meyer und P. Jacobson, 1. Band, p. 258—259.

Methylphenyldinitromethan aus Acetophenonoxim.

Letzteres wird nach dem von Auwers¹⁾ angegebenen Verfahren mit gutem Erfolge dargestellt. Es konnte indess auch bei genauem Einhalten der für die Gewinnung des Diphenyldinitromethans am günstigsten gefundenen Bedingungen, d. i. bei Anwendung von 1 g Acetophenonoxim, 0.85 g Untersalpetersäure, 20 g Eiteläther nach einer Zeitdauer der Einwirkung von 10 Minuten durch Waschen der ätherischen Lösung mit Natronlauge und Abdunsten des mit Chlorcalcium getrockneten Aethers nur ein stark nach Acetophenon riechendes gelbes Oel erhalten werden, welches sich auf keine Weise reinigen liess. Immerhin deuten, abgesehen von den aus dem Verhalten des Benzophenonoxims sich ergebenden Analogieschlüssen, eine Stickstoffbestimmung, sowie die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Oeles darauf hin, dass es der Hauptmenge nach aus Methylphenyldinitromethan $C_6H_5 \cdot C(N_2O_4)CH_3$ besteht. Die stickstoffhaltigen Körper, welche ausserdem in Betracht kommen, also Acetophenonoxim, Phenyläthylpseudonitrol und den Hollemann'schen Körper von der Formel:

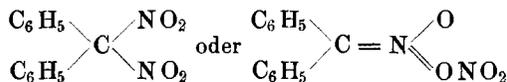


stelle ich hier nach ihren Gehalten an Stickstoff vergleichsweise zusammen:

Gefunden			
N = 13.1 pCt.			
Berechnet für			
$C_6H_5 \cdot CO \cdot C : \overset{\cdot}{N}O$	$C_6H_5 \cdot CO \cdot C : \overset{\cdot}{N}O$	$C_6H_5 \cdot C : NOH$	$C_6H_5 \cdot C : NO$
$C_6H_5 \cdot CO \cdot C : \overset{\cdot}{N}O$	$C_6H_5 \cdot C : NOH$	$C_6H_5 \cdot C : NO$	$C_6H_5 \cdot C : NO$
N 9.5	10.3	14.2	15.5 pCt.

Der gefundene Stickstoffgehalt kommt also dem des Methylphenyldinitromethans am nächsten und wird durch beigemengtes Acetophenon herabgedrückt. Für diese Auffassung spricht hauptsächlich noch der Umstand, dass das Oel beim Erwärmen bei ca. 60° stark Dämpfe von braunen Stickstoffoxyden entwickelt. Bei weiterem Erhitzen geht es der Hauptmenge nach bei 184–185°, dem Siedepunkte des Acetophenonoxims über. Das Destillat riecht nach Benzaldehyd (Siedepunkt 180°).

Dem Körper kommt nach Analogie mit dem aus Benzophenonoxim erhaltenen Product eine der zwei folgenden Konstitutionsformeln zu:



¹⁾ Diese Berichte XXII, 604.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2837.

Ein nach dem Eintropfen von Stickstoffetroxyd in die ätherische Acetophenoximlösung nach einiger Zeit in geringen Mengen ausfallendes in Wasser leicht lösliches weisses Pulver wurde nicht weiter untersucht.

B. Umwandlung von Glyoximen in Derivate des Glyoximhyperoxydes.

Nachdem durch die vorbeschriebenen Versuche gezeigt worden ist, dass in dem Verhalten von Ketoximen der aliphatischen und der aromatischen Reihe gegen Stickstoffetroxyd kein grundsätzlicher, sondern lediglich ein gradueller Unterschied besteht, indem die ersteren in Pseudonitrole, letztere in die Oxydationsproducte der Pseudonitrole, in Dinitromethanderivate übergehen, lag es nahe, auch Aldoxime und Glyoxime in den Bereich der Untersuchung zu ziehen.

Ueber die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Aldoxime war zu der Zeit, als ich meine Versuche begann, Nichts bekannt. Ich stellte dieselben in der Erwartung an, die Untersalpetersäure werde nicht einfach oxydirend wirken, sondern in analoger Weise wie aus den Ketoximen Pseudonitrole, aus den Aldoximen die von V. Meyer aufgefundenen Nitrolsäuren erzeugen. In dieser Vermuthung wurde ich allerdings getäuscht.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass Stickstoffetroxyd weder nitrirend, noch nitrosirend, sondern Wasserstoff entziehend, also einfach oxydirend wirkt. Benzaldoxim geht bei Einwirkung gelinder wirkender Oxydationsmittel, wie Ferricyankalium in alkalischer Lösung, über in Benzaldoximhyperoxyd, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O}$, bei Einwirkung von Stickstoffmetroxyd in ätherischer Lösung in Diphenylglyoximhyperoxyd $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{O}$. Beide Reactionen, die letztere mit salpetriger Säure angestellt, sind bereits durch Beckmann in ausführlicher Bearbeitung veröffentlicht worden¹⁾. Beckmann nennt die beiden Körper Azobenzonylhyperoxyd und Azodibenzonylhyperoxyd. Ich möchte indess beide Namen lieber durch die deutlicheren, wenn auch nicht ganz korrekten Bezeichnungen Benzaldoximhyperoxyd und Diphenylglyoximhyperoxyd ersetzt wissen. Analoge Reactionen hat vor einiger Zeit Hollemann beschrieben, indem er z. B. Nitrosoacetophenon durch Oxydation mit concentrirter Salpetersäure in Diphenyldinitrosacyl²⁾ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{O}$ $+ 2 \text{O} = 2 \text{H}_2\text{O} +$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{O}$ nach meiner Bezeichnungsweise Dibenzoylglyoximhyperoxyd, überführte.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1588, siehe auch ebendasselbst S. 1593 Anmerkung.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2837.

Auch aliphatische Aldoxime wurden der Einwirkung von Stickstofftetroxyd unterworfen, die betreffenden Versuche aber wegen der Flüchtigkeit der entstehenden Producte vorläufig zurückgestellt.

Von den Glyoximen ist, wenigstens an einigen Vertretern in der Benzolreihe, bereits bekannt, dass sie durch Oxydationsmittel wie Ferricyankalium in superoxydähnliche Verbindungen übergeführt werden können. Den ersten derartigen Fall hat Koreff am β -Naphthochinondioxim festgestellt, indem er dasselbe in das sogen. Dinitrosonaphtalin

von der Constitution $C_{10}H_6$ $\begin{matrix} \diagup N-O \\ | \\ \diagdown N-O \end{matrix}$ überführte¹⁾. Aus β -Diphenyl-

glyoxim erhielt er bei der gleichen Reaction Diphenylglyoximhydroperoxyd $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} : N \cdot \overset{\cdot}{O}$ ²⁾ $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} : N \cdot \overset{\cdot}{O}$, welches später von Auwers und V. Meyer auch aus α -Diphenylglyoxim³⁾ dargestellt worden ist.

Obwohl mir ein mit α -Benzildioxim angestellter Versuch gezeigt hatte, dass Stickstofftetroxyd in ätherischer Lösung in dem nämlichen Sinne wie Ferricyankalium wirkt, dass sich also die Glyoxime bei dieser Reaction den Ketoximen nicht anreihen, d. i. keine Doppelpseudonitrole liefern, entschloss ich mich, obwohl in der Verallgemeinerung der Reaction an und für sich nichts principiell Neues zu erwarten gewesen wäre, dennoch die Oxydation der Glyoxime der Fettreihe zu untersuchen und zwar aus folgenden Gründen. Wie in der folgenden Abhandlung »Zur Constitution der Knallsäure« gezeigt werden soll, war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, die

Knallsäure sei Glyoximhydroperoxyd $\begin{matrix} HC : N \cdot \overset{\cdot}{O} \\ HC : N \cdot \overset{\cdot}{O} \end{matrix}$, eine Vermuthung,

welche sich vielleicht durch das Verhalten der aliphatischen Glyoximhydroperoxyde konnte stützen lassen. Die Richtung, in welcher experimentell vorzugehen war, lag auf der Hand.

Da die Darstellung eines Körpers von der Formel $\begin{matrix} HC : N \cdot \overset{\cdot}{O} \\ HC : N \cdot \overset{\cdot}{O} \end{matrix}$ besonders unter der Annahme, er könne mit der Knallsäure identisch sein, auf Schwierigkeiten stossen musste, waren zuerst seine Homologen, d. i. die Oxydationsproducte alkylirter Glyoxime der Fettreihe darzustellen und zu untersuchen.

Die Oxydation der Glyoximhomologen wurde nach einigen Vorversuchen zumeist mit Stickstofftetroxyd ausgeführt, einmal, weil hierbei die Ausbeute an Oxydationsproducten am günstigsten ist, sodann weil

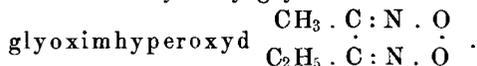
¹⁾ Diese Berichte XIX, 183.

²⁾ Diese Berichte XIX, 184.

³⁾ Diese Berichte XXI, 804.

flüssiges Stickstofftetroxyd zu den bequemsten Oxydationsmitteln gerechnet werden kann. Es kann leicht aus Bleinitrat in beliebigen Mengen völlig rein erhalten und jahrelang in geeigneten Gefässen aufbewahrt werden. Die Oxydation nimmt man mit berechneten Mengen in ätherischer Lösung vor, was bei organischen Körpern grosse Vortheile bietet. Das Oxydationsmittel geht, von gasförmigen Stickstoffoxyden abgesehen, in salpetrige Säure und Salpetersäure über, welche dem Aether leicht entzogen werden können.

Oxydation von Methyläthylglyoxim zu Methyläthyl-



a) Durch Einwirkung von Ferricyankalium in alkalischer Lösung.

Dieselbe wird, da das entstehende Oxydationsproduct in Wasser ziemlich leicht löslich ist, aber durch Alkali daraus abgeschieden wird, in stark alkalischer Lösung ausgeführt. 11.2 g (1 Mol.) Methyläthylglyoxim werden mit 15 g Aetznatron in mässig concentrirte wässrige Lösung gebracht und mit einer concentrirten Lösung von 58 g (1 Mol. = 56.7 g) Ferricyankalium vermischt. Es entsteht sofort eine milchige Trübung durch ein ausgeschiedenes Oel, welches mit Aether (je $\frac{1}{4}$ Vol.) 3 mal ausgezogen wird. Die ätherische, mit Chlorcalcium getrocknete Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers ein gelblich gefärbtes, nicht unangenehm riechendes Oel, welches bei gewöhnlichem Drucke nicht ganz unzersetzt siedet; es hinterbleiben braune Massen und das übergegangene Destillat riecht stechend wie Isocyansäureäther. Es wird daher durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigt. Der grösste Theil desselben geht hierbei zwischen 115° und 116° (uncorr.) über, (Bar. 16.5 mm, Temp. des Bades $135 - 137^{\circ}$) unter Hinterlassung eines dicken, zähen, braunen Rückstandes.

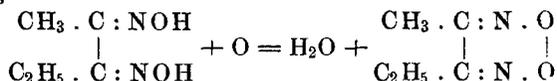
Eine kleine Menge des Glyoxims war nicht oxydirt worden; aus der alkalischen Lösung wurden nach dem Ansäuern durch Ausschütteln mit Aether etwa 0.5 g desselben wiedergewonnen.

Die Flüssigkeit vom Siedepunkte $115 - 116^{\circ}$ bei 16.5 mm hat die empirische Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$
	I.	II.	
C	46.27	—	46.87 pCt.
H	6.23	—	6.24 »
N	—	22.08	21.88 »

entsteht offenbar analog dem Diphenylglyoximhyperoxyd aus Methyl-

äthylglyoxim durch Verlust zweier Wasserstoffatome im Sinne der Gleichung



und ist also Methyläthylglyoximhyperoxyd. Dafür spricht auch der Umstand, dass es wie das Diphenylglyoximhyperoxyd beim Vergasen zum Theil in Isocyan säureäther übergeht.

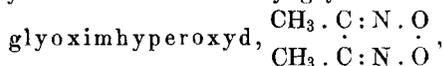
Es bildet ein farbloses, leicht bewegliches, stark lichtbrechendes, angenehm und charakteristisch riechendes Oel. Dasselbe ist ziemlich, immerhin aber schwer löslich in Wasser, wird aus der concentrirten Lösung durch Alkalilauge wieder abgeschieden und ist in jedem Verhältnisse mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Seine wässrige Lösung reagirt neutral. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke bleibt auch die reine Substanz nicht ganz unzersetzt, sondern entwickelt den stechenden Isocyanatgeruch; mit Wasserdämpfen geht sie unverändert über. Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die eitelätherische Lösung fällt kein salzsaures Salz.

Wie oben bereits erwähnt, bildet sich das Methyläthylglyoximhyperoxyd in besserer Ausbeute

b) durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Methyläthylglyoxim.

Zu einer Lösung von 5 g Methyläthylglyoxim in 50 g Eiteläther bringt man 1.8 g (1 Mol. = 1.77 g) flüssiges Stickstofftetroxyd, lässt die Lösung 20 Minuten stehen und wäscht mit Natronlauge, aus welcher nach dem Ansäuern ca. 1 g unveränderten Methyläthylglyoxims wiedergewonnen werden kann. Die ätherische mit Chlorcalcium getrocknete Lösung hinterlässt nach Abdampfen des Aethers 2.7 g, d. i. auf die 4 g in Reaction getretenes Ausgangsmaterial berechnet 69 pCt. der theoretischen Ausbeute an Methyläthylglyoximhyperoxyd.

Die Oxydation von Dimethylglyoxim zu Dimethyl-



verläuft in genau derselben Weise. 14.5 g reines Dimethylglyoxim, welches bei 232° unter Verkohlungs schmilzt, werden in 200 g Eiteläther suspendirt, da es in Aether nur schwierig löslich ist und 7 g Stickstofftetroxyd zugegeben, worauf die Lösung sehr rasch erfolgt. Die braune Flüssigkeit wird nach 12stündigem Stehen mit Natronlauge gewaschen. Die alkalische Waschflüssigkeit enthält wahrscheinlich unverändertes Dimethylglyoxim, welches beim Ansäuern ausfällt, aber nicht weiter untersucht wurde, während die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung nach dem Abdampfen des Aethers 10 g gelbes

Oel hinterlässt, welches wie das höhere Homologe durch Destillation im Vacuum gereinigt wird. Es geht zum grössten Theil (aus 10 g Rohöl 9 g reines Destillat) bei 106.5—107.5 (Quecksilberfaden ganz in Dampf, Barom. 14 mm) über; im Kölbchen bleibt ein brauner, kohligter Rückstand mit gelben Krystallen durchsetzt, welche nicht weiter untersucht werden.

Das Oel ist Dimethylglyoximhyperoxyd und hat die erwartete empirische Zusammensetzung $C_4H_6N_2O_2$.

	Gefunden		Ber. für $C_4H_6N_2O_2$
C	42.15	41.77	42.10 pCt.
H	5.25	5.22	5.27 »

Es spiegelt in seinen Eigenschaften die des höheren Homologen, ist also eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von demselben eigenthümlichen Geruche. In jedem Verhältnisse mischbar mit Alkohol und Aether, löst es sich in ca. 30 Theilen Wasser von 18°. Aus dieser Lösung wird es durch freies und kohlen-saures Alkali wieder abgeschieden. Mit den Wasserdämpfen lässt es sich langsam unersetzt übertreiben, bei gewöhnlichem Drucke (726 mm) siedet es fast völlig unersetzt bei 222—223° (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Das Destillat riecht zwar nach Isocyansäureäther; behandelt man es aber mit concentrirtem Ammoniak und Aether, so hinterlässt die ammoniakalische Flüssigkeit beim Eindampfen keinen Rückstand, während sich in der ätherischen Lösung das reine Oxydationsproduct findet; also konnte Isocyansäureäther nur in Spuren vorhanden sein.

Mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade eingedampft, bleibt das Dimethylglyoximhyperoxyd unverändert zurück. Dagegen erhält man beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf höhere Temperatur schöne Krystalle, welche indess noch nicht untersucht worden sind.

Oxydation von Monomethylglyoxim.

Bei der Oxydation des Monomethylglyoxims war, wenn die Reaction wie bei den höheren Homologen verlief, ein Körper von der Formel $CH_3 \cdot C : N \cdot O$ zu erwarten. Dieser liess vermuthlich das $*H \cdot C : N \cdot O$ mit * bezeichnete Wasserstoffatom durch Metalle vertreten und beanspruchte ein grösseres Interesse, da er, vorausgesetzt, die Knallsäure entspreche dem Glyoximhyperoxyd, als das nächste Homologe derselben zu betrachten war.

Der Körper konnte indess nicht in reinem Zustande erhalten werden, da die Reaction beim Methylglyoxim nicht so glatt verläuft, wie bei den höheren Homologen, sondern ein Gemisch von Oelen liefert, welche auch im Vacuum nicht unersetzt destillirt werden

können. Immerhin deuten verschiedene Beobachtungen darauf hin, dass er in dem Reactionsproducte enthalten ist.

Die Oxydation des Methylglyoxims wurde mit einem Ueberschusse von Stickstofftetroxyd ausgeführt, damit dem Reactionsproducte nicht unverändertes Methylglyoxim beigemengt bleibe, welches, da auch das zu erwartende Oxydationsproduct in Natronlauge löslich sein musste, nicht wie bei den Dialkylderivaten hätte entfernt werden können. Zu seiner Oxydation wurden 15 g in 280 g Eiteläther gelöst und mit 12 g Stickstofftetroxyd versetzt, wobei, da die ätherische Lösung anfänglich heftig Gas entwickelte, gekühlt werden musste. Nach 12stündigem Stehen wurde, da das Oxydationsproduct in Wasser leicht, aber in Sodalösung kaum löslich ist, mit concentrirter Sodalösung gewaschen, bis sich dieselbe nicht mehr roth färbte¹⁾. Nach Abdunsten des mit Chlorcalcium getrockneten Aethers hinterbleibt ein bewegliches, in Wasser lösliches Oel (ca. 12 g). Es hat einen dem Methyläthyl- und Dimethylglyoximhyperoxyd ähnlichen, nebenbei aber stechenden Geruch und beginnt sich beim Stehen alsbald unter Blasenentwicklung und Auftreten von Blausäuregeruch langsam zu zersetzen. Auf dem Wasserbade entwickelt es stechend riechende Gasblasen und lässt sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren.

Vorgenommene Elementaranalysen des nochmals mit Chlorcalcium getrockneten Oeles lieferten zwar unter sich übereinstimmende Daten, die sich indess zur Aufstellung einer Constitutionsformel nicht verwerthen liessen und darauf hindeuteten, dass das analysirte Oel kein einheitlicher Körper sei.

Verschiedene Versuche, dasselbe in besser charakterisirte Derivate überzuführen und durch diese einen Aufschluss über seine Zusammensetzung zu erhalten, ergaben vorläufig kein befriedigendes Resultat. Zwar entstand durch Natron ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Natriumsalz; dasselbe verschmierte indess sehr rasch. Durch Natriumäthylat entstand in alkoholischer Lösung anscheinend dasselbe Salz als gelbes Pulver, welches beim Erhitzen heftig verzischte. Allein die Analyse des mit Alkohol und Aether gewaschenen trockenen Salzes gab keine brauchbaren Resultate; und schliesslich war auch die Menge desselben nur gering. Die Untersuchung dieses Oxydationsproductes ist daher vorläufig zurückgestellt worden und zunächst der oben (S. 82, Anmerkung) erwähnte feste krystallinische Körper, welcher ebenfalls aus Methylglyoxim und Stickstofftetroxyd entsteht, studirt worden. Derselbe wird dann gebildet, wenn man die

¹⁾ Dampft man die ätherische Lösung, ohne sie vorher mit Soda zu waschen, auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt ein stechend riechendes Oel, in dem sich nach 1—2 Tagen weisse Krystallnadeln ansetzen. Dieselben sind weiter unten näher beschrieben.

nach Zutropfen von Untersalpetersäure zu einer ätherischen Methylglyoximlösung erhaltene Flüssigkeit nach zwölfstündigem Stehen, ohne vorher mit Sodalösung zu waschen, auf dem Wasserbade eindampft, bis sich keine Blasen mehr entwickeln und das erhaltene Oel einige Tage stehen lässt; er entsteht aber nur in sehr geringer Menge und wird, wenn man gewisse Vorsichtsmassregeln ausser Acht lässt, mitunter gar nicht erhalten. Am sichersten verfährt man so, dass man das nach dem Abdampfen des Aethers hinterbleibende Oel auf dem Wasserbade vorsichtig weiter erhitzt, sobald aber die eintretende Entwicklung brauner stechender Dämpfe anfängt lebhafter zu werden, augenblicklich mit Eiswasser kühlt. Geschieht dies nicht, so erfolgt bisweilen plötzlich unter massenhafter Entwicklung brauner Dämpfe eine explosionsartige Zersetzung. Man fährt mit dem Erwärmen auf dem Wasserbade unter zeitweiser Kühlung fort, bis sich fast keine Blasen mehr entwickeln, löst das erhaltene Oel in Aether und wäscht mit Natronlauge, worin der krystallisirende Körper unlöslich ist. Beim Abdunsten des Aethers wird er in von Oel durchtränkten Nadelchen erhalten, die sich nach dem Abpressen auf Thon leicht durch Umkrystallisiren aus heissem verdünnten Alkohol reinigen lassen. Sie schmelzen unter Zersetzung und Entwicklung brauner Dämpfe bei 107—108° und sind unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und in Aether.

Die Verbrennung ist vorsichtig und unter Zubülfenahme einer langen Kupferspirale auszuführen, da sonst braune Dämpfe von Stickstoffoxyden in die Absorptionsgefässe übergehen. Die erhaltenen Daten weisen dem Körper die Formel $C_3H_3N_3O_5$ zu.

	Gefunden			Ber. für $C_3H_3N_3O_5$
	I.	II.	III.	
C	22.37	22.13	—	22.36 pCt.
H	2.57	2.38	—	1.86 »
N	—	—	25.70	20.08 »

Durch diese kann der Körper gedeutet werden als

Nitrat des Methylglyoxyglyoximhyperoxyds, $CH_3 \cdot \overset{\cdot}{C} : \overset{\cdot}{N} \cdot \overset{\cdot}{O}$,
 $NO_2 \cdot \overset{\cdot}{O} \cdot \overset{\cdot}{C} : \overset{\cdot}{N} \cdot \overset{\cdot}{O}$,
 was mit seiner Entstehung aus Methylglyoxim durch energische Einwirkung von Stickstofftetroxyd sowie mit seiner Unlöslichkeit in Natronlauge übereinstimmt.

Die besprochenen Reactionen des Methylglyoxims zeigen, was auch zu erwarten war, dass hier die Reaction keineswegs so glatt verläuft wie bei den höheren Homologen, indem schwer von einander zu trennende ölige Producte höchst zersetzlicher Natur erhalten werden. Es erschien deshalb zweckmässig, die Reaction zunächst am Monophenylglyoxim zu verfolgen, da die hier zu erhaltenden Körper wahrscheinlich fest und in Folge dessen leichter zu reinigen sein mussten.

Oxydation von Monophenylglyoxim zu Monophenylglyoxim-
 hyperoxyd, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}:\overset{\cdot}{\text{N}}:\overset{\cdot}{\text{O}}$
 $\text{H}:\overset{\cdot}{\text{C}}:\overset{\cdot}{\text{N}}:\overset{\cdot}{\text{O}}$

Das Monophenylglyoxim ist zuerst 1883 von Schramm aus Dibromacetophenon und Hydroxylamin erhalten worden¹⁾. Vor einem Jahre hat Strassmann gezeigt, dass die Einwirkung von Hydroxylamin auf Monobromacetophenon zu demselben Körper führt²⁾. Seit indess Claisen und Manasse die elegante Umwandlung von Acetophenon in Isonitrosoacetophenon durch Amylnitrit und Natriumäthylat aufgefunden haben³⁾, wird Phenylglyoxim am zweckmässigsten aus Isonitrosoacetophenon gewonnen und zwar so, dass man das bei der Claisen'schen Reaction direct erhaltene rohe Isonitrosoacetophenonnatrium, in Wasser gelöst, mit wenig mehr als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins versetzt und einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene rohe Phenylglyoxim wird durch Lösen in wenig Aether von Verunreinigungen getrennt und nach dem Absieden des letzteren von etwas beigemengtem Isonitrosoacetophenon durch zweimaliges Auskochen mit Chloroform, in welchem Phenylglyoxim auch in der Siedehitze sehr schwer löslich ist, geschieden. Behandelt man reines Isonitrosoacetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin, so erhält man, wie ich an anderer Stelle zeigen werde, neben Phenylglyoxim einen Körper von der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$, den Müller und Pechmann vor einiger Zeit aus Phenylglyoxal und Hydroxylamin gewonnen haben⁴⁾.

Nachdem Oxydationsversuche des Phenylglyoxims mit Ferricyanalkalium und Brom in alkalischer Lösung ein negatives Resultat geliefert hatten, weil, wie später gefunden wurde, Phenylglyoximhyperoxyd schon durch ganz verdünnte Alkalien, ja Alkalicarbonate zersetzt wird, gelang es leicht durch Stickstofftetroxyd in ätherischer Lösung zum Ziele zu gelangen. Man versetzt 5 g in 100 g gewöhnlichem Aether gelösten Phenylglyoxims mit 1.6 g, d. i. nahezu dem doppelten der berechneten Menge Stickstofftetroxyd und lässt die Lösung so lange (ca. 5—10 Minuten) stehen, bis eine Probe auf dem Uhrglase einen in Chloroform nahezu ganz löslichen Rückstand hinterlässt, also nur noch wenig unverändertes Phenylglyoxim enthält. Dieselbe wird hierauf, da selbst ganz verdünnte Sodalösung den zu gewinnenden Körper zersetzt, rasch dreimal mit Wasser gewaschen und der Aether nach Zusatz von 10 ccm Wasser rasch abgedunstet. Der feste

1) Diese Berichte XVI, 2183.

2) Diese Berichte XXII, 419.

3) Diese Berichte XX, 2194.

4) Diese Berichte XXII, 2560.

Rückstand, durch Sammeln auf dem Filter und Abpressen vom Wasser befreit, wiegt gut 2 g und wird von wenig beigemengtem Glyoxim durch Lösen in Chloroform getrennt, welches nach dem Abdunsten länglich prismatische, farblose Kryställchen hinterlässt, die, von etwas anhaftendem Oele auf Thon befreit, durch Lösen in wenig Chloroform und Wiederausfällen mit Ligroin leicht rein zu erhalten sind. Zweckmässiger, weil mit geringerem Verluste, wird er aus seiner Eisessiglösung durch Wasser gefällt. Die Verbrennung, welche vorsichtig zu leiten ist, da sich die geschmolzene Substanz leicht unter plötzlicher starker Gasentwicklung zersetzt:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6N_2O_2$
C	58,95	59,26 pCt.
H	3,98	3,70 »

sowie Moleculargewichtsbestimmungen nach Raoult in Eisessig mit dem Beckmann'schen Apparate:

Eisessig g	Substanz g	Erniedrigung	Moleculargewicht	
			gefunden	ber. für $C_8H_6N_2O_2$
20,28	0,1629	0,180 ⁰	172	162
»	0,3051	0,355 ⁰	163	

lassen den Körper als Phenylglyoximhyperoxyd von der Formel $C_6H_5 \cdot C:N \cdot O$ erscheinen. Das Phenylglyoximhyperoxyd schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 89⁰ und 95⁰ unter Zersetzung.

Es hat einen brennenden Geschmack, ist leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Ligroin. Beim Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol geht es zum Theil in Benzaldehyd über, mit Wasser gekocht wird es unter Auftreten von Benzaldehyd- und Phenylcarbylamingeruch zersetzt. Concentrirte Salzsäure spaltet im Rohr bei 100⁰ Hydroxylamin ab, durch Reduction von Quecksilberoxyd und alkalischer Kupferlösung nachgewiesen. Verdünnte Alkalien und Alkalicarbonate bewirken Gelbfärbung unter gleichzeitigem Auftreten des Geruches nach Phenylcarbylamin.

Die Erwartung, das in der Formel $C_6H_5 \cdot C:N \cdot O$ durch * bezeichnete Wasserstoffatom durch Metalle ersetzen zu können, wurde trotz verschiedenartig abgeänderter Versuche nicht erfüllt.

Das Phenylglyoximhyperoxyd scheint auch beim Versetzen einer wässrigen Phenylglyoximlösung mit Bromwasser zu entstehen, kann aber so dargestellt nicht leicht gereinigt werden.

Die besprochenen Versuche zeigen, dass die Ueberführung von Glyoximen in Glyoximhyperoxyde eine wohl zu verallgemeinernde Reaction ist, welche sich am leichtesten durchführen lässt bei solchen Derivaten, in welchen beide an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome des Glyoxims durch Kohlenwasserstoffradicale ersetzt sind, bedeutend schwieriger wegen der Zersetzlichkeit der zu erhaltenden Körper bei solchen, die nur ein derartiges Wasserstoffatom vertreten haben und dass die Oxydation des Glyoxims selbst wohl nur unter Anwendung äusserster Vorsicht durchzuführen sein wird. Ob und wie sich die erhaltenen Resultate zur Beurtheilung der Constitution der Knallsäure verwerthen lassen, soll in der folgenden Abhandlung ausgeführt werden.

Zürich. Chem. Labor. d. Polytechnikums (Prof. A. Hantzsch).

581. Roland Scholl: Zur Constitution der Knallsäure.

(Eingegangen am 22. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor 2 Jahren habe ich gelegentlich meiner Arbeit über die Umwandlung von Ketoximen in Pseudonitrole bemerkt¹⁾, dass ich zu dieser Reaction durch Versuche über die Constitution der Knallsäure geführt wurde. Die vorangehende Abhandlung über die aus Glyoximen erhaltenen hyperoxydartigen Verbindungen bildet eine Fortsetzung dieser Versuche und möge deshalb eine grössere Ausführlichkeit des folgenden theoretischen Theiles rechtfertigen. Im vergangenen Semester bin ich durch Reactionen mit dem Knallquecksilber selbst zu Resultaten gelangt, die sich für die Beurtheilung der Constitution der Knallsäure verwerthen lassen. Ich würde dieselben indessen, da sie noch nicht abgeschlossen sind und doch nur das Bruchstück einer grösser angelegten Arbeit darstellen, jetzt noch nicht veröffentlichen, wenn ich mich nicht durch eine im vorletzten Hefte dieser Berichte XXIII, 2998 befindliche Mittheilung von Hollemann »Beitrag zur Kenntniss der Verbindungen mit der Gruppe $C_2N_2O_2$ « hierzu veranlasst sähe. Hollemann geht, soweit aus seinen Andeutungen ersichtlich, von denselben Anschauungen über die Constitution der Knallsäure aus, wie ich sie in meiner im März dieses Jahres erschienenen Dissertation »Ueber die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Oxime (als Beitrag zur Constitution der Knall-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 507.