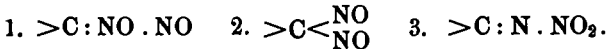


275. Roland Scholl und Georg Born:
Ueber die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime.
 (Eingegangen am 27. Mai.)

Vor einer Reihe von Jahren¹⁾ hat der Eine von uns in der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf ätherische Ketoximlösungen eine neue Methode zur Darstellung der Pseudonitrole aufgefunden, deren Anwendbarkeit damals an drei Beispielen geprüft und bestätigt wurde. Zur Bestimmung der Gültigkeitsgrenzen dieser Reaction haben wir seit 1¹/₂ Jahren eine grössere Reihe von Versuchen angestellt.

Während in den meisten Fällen der Erwartung gemäss die Pseudonitrole erhalten werden konnten, hat die Untersuchung des Pinakolinoxims und des Campheroxims zu nicht voraussehenden Ergebnissen geführt. Aus letzterem erhielten wir bei einem vorläufigen Versuche einen krystallinischen, wasserlöslichen Körper, welcher offenbar mit dem von Ferd. Tiemann soeben²⁾ beschriebenen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Campheroximlösung erhaltenen salpetersauren Campherimin identisch ist, während wir unter den Einwirkungsproducten von Stickstofftetroxyd auf Pinakolinoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3 = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$, in Aether ein nur im Vacuum unzersetzt destillirendes Oel von der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ aufgefunden und zur Ermittlung seiner Constitution näher untersucht haben³⁾.

Da dieses Oel, mit freiem Hydroxylamin behandelt, Pinakolinoxim, bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig als Hauptproduct Pinakolin liefert, ist seine Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ aufzulösen in $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$. Für die Gruppe $>\text{C}(\text{N}_2\text{O}_2)$ kamen nun folgende drei Formulierungen in Frage, nämlich:



Im ersten Falle lag der Salpetrigäther des Pinakolinoxims vor, aus welchem durch Verseifen Pinakolinoxim zurückgewonnen werden sollte. Die Beständigkeit unseres Körpers gegen siedendes alkoholisches Natron lässt die Annahme dieser Atomgruppierung hinfällig erscheinen.

Die zweite mögliche Annahme würde den Körper als nahen Verwandten der Pseudonitrole $>\text{C} \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{NO} \end{array}$ erscheinen lassen. Er

¹⁾ Diese Berichte 21, 508.

²⁾ Diese Berichte 28, 1079.

³⁾ Die Constitution der Pseudonitrole ist neuerdings von Behrend und Tryller (Ann. d. Chem. 283, 212) erörtert worden. Die genannten Autoren haben sich für die alte Nitronitrosoformel entschieden. Wir sind auf Grund ähnlicher und anderer Ueberlegungen, welche wir demnächst darlegen werden, zu derselben Schlussfolgerung gelangt.

enthielte demnach, wenn man nicht zu Formulierungen wie $>C \begin{matrix} \cdot N \cdot O \\ \cdot N \cdot O \end{matrix}$

oder $>C \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown O \\ \diagup O \\ \diagdown N \end{matrix} <$ seine Zuflucht nähme, zwei wahre Nitrosogruppen

und sollte das typische Verhalten, also den scharfen Geruch und die bei der verflüssigten Form intensive Färbung wahrer Nitrosokörper zeigen. Die Verbindung $C_6H_{12}N_2O_2$ stellt aber eine völlig farblose Flüssigkeit von schwachem, wenig ausgeprägtem, nicht unangenehmem Geruche dar. Unter den Oxydationsproducten eines Dinitrosokörpers hätte man ferner ein Dinitromethanderivat $>C \begin{matrix} \cdot NO_2 \\ \cdot NO_2 \end{matrix}$ erwarten dürfen.

Aus unserer Substanz entsteht bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig, neben Pinakolin als Hauptproduct, in ganz geringer Menge ein krystallinischer, äusserst flüchtiger Körper vom Schmp. 172° , über dessen Constitution wir zwar noch nichts Positives mittheilen können, aus dessen Analyse jedoch zweifellos hervorgeht, dass kein Dinitrokörper vorliegt. Diese Thatsachen lassen sich mit der Formulierung 2. nur schwer vereinbaren und wir werden zu der Annahme gedrängt, dass der Körper $C_6H_{12}N_2O_2$ als Pinakolinnitrimin von der Constitution

$(CH_3)_3C \begin{matrix} CH_3 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{matrix} >C : N \cdot NO_2$ angesprochen werden müsse. In Uebereinstimmung damit befindet sich die leichte Rückverwandlung desselben durch freies Hydroxylamin in Pinakolinnoxim, die Entstehung von Pinakolin als Hauptproduct der Oxydation, die Beständigkeit gegen alkoholisches Natron und die physikalischen Eigenschaften. Jedenfalls scheint uns die Formel eines Nitrimins gegenwärtig der beste und einfachste Ausdruck der Thatsachen zu sein.

In dem letzten uns zugekommenen Heft 8 dieser Berichte haben Angeli und Rimini¹⁾, sowie Ferd. Tiemann²⁾ zwei durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Campheroxim und Camphenonoxim erhaltene Körper $C_{10}H_{16}N_2O_2$ und $C_{10}H_{14}N_2O_2$ beschrieben, welche zu unserem Pinakolinnitrimin in nahen Beziehungen zu stehen scheinen. Während Angeli und Rimini ohne experimentelle Begründung diese beiden Substanzen den Pseudonitrolen an die Seite stellen und für die Gruppe $>CN_2O_2$ die Formulierungen $>C : N \cdot O \cdot NO$ und $>C \begin{matrix} \cdot NO \\ \cdot NO \end{matrix}$ in Betracht ziehen, hat Tiemann, gestützt auf eine Reihe von Beobachtungen, für die Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_2$ die Formel eines Camphenylnitramins, $C_8H_{14} \begin{matrix} \cdot CH \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{matrix} < C \cdot NH \cdot NO_2$, wahrscheinlich gemacht. Die Uebertragung dieser Annahme auf unser Pinakolin-

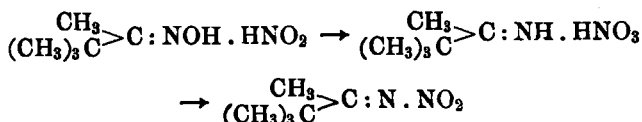
¹⁾ Diese Berichte 28, 1077.

²⁾ Diese Berichte 28, 1079.

derivat würde zur Formel:
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} \end{array} \text{C.NH.NO}_2$$
 des Nitramins eines

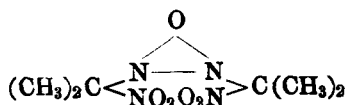
ungesättigten Kohlenwasserstoffes führen. Wir haben daher nach Erscheinen der Tiemann'schen Abhandlung unseren Körper auf sein Verhalten gegen Permanganat und Soda, unter Zusatz von wenig Alkohol geprüft und gefunden, dass wenigstens innerhalb der gültigen Versuchszeit, keine Oxydation stattfindet, derselbe somit keine Kohlenstoffdoppelbindung enthalten kann.

Zur Erklärung des inneren Reactionsverlaufes beim Uebergang des Pinakolinoxims in Pinakolinnitrimin schliessen wir uns der von Tiemann für das Camphenylnitramin geäusserten Ansicht an. Danach würde das zunächst gebildete nicht fassbare Oximnitrit sich zu dem Iminnitrat umsetzen, aus welchem durch Wasserabspaltung das Nitrimin entstände:



Diese Annahme findet in unserem Falle darin eine Stütze, dass sich bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf die ätherische Lösung von Pinakolinoxim stets etwas Ammonnitrat bildet, dessen basischer Bestandtheil wahrscheinlich einer Spaltung des Pinakolinnitrats seine Entstehung verdankt.

Wir sind natürlich bemüht gewesen, die neue Reaction auch auf andere Oxime auszudehnen. Dabei sind wir bei Versuchen mit Acetoxim $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$ zu einem Körper $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$ gelangt, welcher aus 2 Mol. Acetoxim unter den Bedingungen der Bildung des Propylpseudonitrols neben letzterem entstanden, in seiner Zusammensetzung interessant genug erscheint, um auch seinerseits zu einer weiteren und gründlichen Erforschung der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf die Oxime einzuladen. Nähere Anhaltspunkte zur Beurtheilung seiner Constitution sind noch nicht gewonnen und er soll einstweilen mit allem Vorbehalt als symmetrisches Tetramethyl-dinitro-azoxymethan



angesprochen werden, weil sich diese Auffassung als die einfachste und nächstliegende geltend macht.

Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Pinakolinnoxim

Das aus Pinakolin¹⁾ erhaltene Pinakolinnoxim ist in kaltem Wasser im Gegensatz zu Janny's Angabe²⁾ so gut wie unlöslich, mit siedendem Alkohol sehr leicht flüchtig, kann indess durch Verdunsten des letzteren bei gewöhnlicher Temperatur nahezu vollständig zurückgewonnen werden, wodurch sich die Ausbeute bei seiner Gewinnung erheblich vergrössert.

25 g Pinakolinnoxim (Methylpseudobutylketoxim) in 250 g Aether wurden mit 18.8 g Stickstofftetroxyd versetzt und so lange in kaltem Wasser stehen gelassen, bis in einer herausgenommenen Probe durch Einleiten trockenen Salzsäuregases kein unverändertes Oxim als Chlorhydrat mehr ausgefällt wurde, was nach etwa 2³/₄ Stunden der Fall war, während welcher Zeit die Lösung eine grüne Farbe annimmt. Gleichzeitig scheiden sich kleine Mengen eines weissen krystallinischen wasserlöslichen Körpers aus, der sich als Ammoniumnitrat erwies. Derselbe entwickelte nämlich mit Natronlauge in der Kälte Ammoniak, gab mit Eisenvitriol und conc. Schwefelsäure die Salpetersäurereaction, während er angesäuerte Jodkaliumstärkelösung erst nach Zufügen eines Körnchens Zinks zu bläuen vermochte.

Nachdem vom Ammonnitrat abfiltrirt, wird die durch gelöste Stickstoffoxyde grün gefärbte Aetherlösung mit Natronlauge gewaschen, wodurch ihre blaue Farbe hervortritt, welche auf die Anwesenheit des nicht isolirbaren asymmetrischen Trimethylpropylpseudonitrols $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \end{matrix} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$ hindeutet.

Das beim Verdunsten des Aethers erhaltene blaugefärbte Oel wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei es sich entfärbt, dann wieder mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen und Verdunsten des letzteren, da unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar, im Vacuum fractionirt. Es wurden 2 Hauptfractionen erhalten. Der erste bei 30—49° (Temperatur des Bades 50—71°, Barom. 10—11 mm) übergegangene Antheil siedete bei gewöhnlichem Drucke der Hauptmenge nach zwischen 104—106°, dem Siedepunkt des Pinakolins, war stickstofffrei und erwies sich durch die Analyse als reines zurückgebildetes Pinakolin $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$:

Analyse: Ber. Procente: C 72.00, H 12.00,
Gef. » » 71.83, » 12.09.

¹⁾ Die bisher gebräuchliche Methode zur Darstellung von Pinakolin durch Kochen von Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure führt zu recht mangelhaften Ausbeuten. Wie ich mit Hrn. Schibig gefunden habe, erhöhten sich dieselben beträchtlich, wenn man wasserfreies Pinakon mit conc. Schwefelsäure bei 0° behandelt.

²⁾ Diese Berichte 15, 2780.

Die Ausbeute betrug 3.7 g, doch ist anzunehmen, dass sich beträchtliche Mengen desselben bei der Destillation im Vacuum verflüchtigt haben.

Der zweite Hauptantheil der fractionirten Destillation im Vacuum ging zwischen 81—87° über (Temp. des Bades 95—101°, Barom. 10 mm) und siedete nochmals fractionirt bei 81—83° (Temp. des Bades 95—99°, Barom. 10 mm). Er bildet als farbloses Oel das Hauptproduct der Reaction, zeigt weder basische noch saure Eigenschaften und ergab bei der Analyse und bei Moleculargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode in Benzollösung zur Formel $C_6H_{12}N_2O_2$ eines Pinakolinnitrimins $(CH_3)_3C > C : N . NO_2$ führende Werthe:

Analyse: Ber. Procente:	C 50.00,	H 8.32,	N 19.44.
Gef. » »	50.18, 50.06,	» 8.27, 8.25,	» 19.08, 19.26.
Moleculargewicht: Ber.	144		
Gef.	139.7, 144.3.		

Umwandlung in Pinakolinoxim.

0.5 g Pinakolinnitrimin wurden mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 1.6 g Kalihydrat in wenig Wasser und Alkohol gelöst und eine Stunde lang im Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, dann der Alkohol abdestillirt und die rückständige wässrige Lösung nach dem Neutralisiren ausgeäthert. Sowohl im abdestillirten Alkohol wie im Aether ist Pinakolinoxim in beträchtlicher Menge (0.222 g) enthalten. Nach dem Trocknen und Abdunsten der Lösungsmittel blieb dasselbe in beiden Fällen in völlig reinem Zustande vom Schmp. 75° zurück und ergab bei der Analyse auf die Formel $C_6H_{12}NOH$ stimmende Werthe.

Analyse: Ber. Procente:	N 12.57.
Gef. » »	» 12.20.

Einwirkung von Natriumalkoholat.

0.6 g Pinakolinnitrimin wurden mit einer Lösung von 0.4 g Natrium in 12 g absol. Alkohol eine Stunde lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, hierauf mit Wasser verdünnt und der Alkohol abdestillirt. Das Ausgangsmaterial blieb unverändert zurück. — Die

Oxydation des Pinakolinnitrimins

hat wegen Substanzmangels bisher zu keinem abschliessenden Ergebnisse geführt. Da es sich gegen schwache Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid und Ferricyankalium, ganz indifferent verhält, wurde die Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung, und zwar sowohl in der Wärme als in der Kälte, durchgeführt.

Bei dem ersten Versuch in der Wärme (auf dem kochenden Wasserbade) wurden 5 g Substanz in 30 g Eisessig in einem am

Rückflusskühler stehenden Kolben gelöst und in kleinen Portionen 4.6 g Chromsäure in Eisessiglösung aus einem Tropftrichter zugefügt, wobei jedesmal schwache Gasentwicklung wahrzunehmen war. Sobald die nach dem Eintragen einer neuen Menge Chromsäure rothbraun gewordene Farbe der Lösung in grün umgeschlagen, fährt man mit Eintragen fort und ist nach $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Stunden zu Ende. Man giesst hiernach in die 5 fache Menge Wasser, neutralisirt — wegen der Flüchtigkeit des einen Reactionsproductes unter guter Kühlung mit Eiswasser — mit Natronlauge und behandelt mit Wasserdämpfen. Die übergegangene, aus 2 Schichten bestehende Flüssigkeit wird ausgeäthert und das nach dem Trocknen und vorsichtigen Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel im Vacuum fractionirt.

Der zweite Versuch wurde mit denselben Mengen bei Zimmertemperatur durchgeführt, indem die Eisessiglösung der Substanz mit der ganzen Chromsäuremenge in Eisessig auf einmal versetzt wurde. Nach 18—20 Tagen war die rothbraune Farbe in Grün übergegangen. Alsdann wurde wie bei Versuch 1 verfahren.

In beiden Fällen sind die Endproducte dieselben. Bei der Destillation im Vacuum geht bei 25 — 30° (Temp. des Bades 40 — 55° , Barom. 11 mm) eine Flüssigkeit über, welche den charakteristischen Geruch und, bei gewöhnlichem Drucke fractionirt, den Sdp. 103 — 105° des Pinakolins zeigt und leicht in Pinakolinnoxim vom Schmp. 75° übergeführt wird. Im Fractionirkölbchen zurück bleibt ein weisser krystallinischer Körper in ausserordentlich geringer Menge (0.211 g aus 11.5 g $C_6H_{12}N_2O_2$), dessen chemische Natur festzustellen aus diesem Grunde noch nicht gelungen ist. Er zeigt den Schmelzpunkt 172° , ist sehr leicht löslich in Aether und Pinakolin, äusserst flüchtig und sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur. Stickstoffbestimmungen desselben

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}N_2O_4$.

Procente: N 15.90.

Gef. » » 20.46, 20.62.¹⁾

zeigen, dass derselbe kein Dinitromethanderivat von der Formel $CH_3 \cdot C(NO_2)_2 \cdot C(CH_3)_3$ sein kann.

Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Acetoxim.

37 g Acetoxim in 370 g Aether wurden mit 23.1 g Stickstofftetroxyd versetzt und die Lösung etwa 3 Stunden bis zur intensiven Blaufärbung in kaltem Wasser stehen gelassen. Hierauf wurde mit Natronlauge gewaschen und nun im Scheidetrichter über Natronlauge zur Beseitigung des gebildeten Propylpseudonitrols so lange unter

¹⁾ Die zweite Bestimmung wurde von Hrn. Schibig mit neuer Substanz durchgeführt.

vorsichtigem portionenweisem Zusatz einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin geschüttelt, bis vollständige Entfärbung eintrat, d. h. bis alles vorhandene Pseudonitrol zu Acetoxim reducirt war ¹⁾. Hierzu bedurfte es etwa 5 g salzsauren Hydroxylamins. Nachdem wir zur Entfernung des so gebildeten Acetoxims noch einige Mal mit Natronlauge gewaschen, wurde aus der getrockneten ätherischen Lösung der Aether abdestillirt. Zurück blieben mehrere Gramme einer grünen Flüssigkeit, aus welcher sich nach dem Erkalten alsbald farblose, prachtvoll ausgebildete rhomboëdrische Krystalle ausschieden. Die Ausbeute ist sehr gering; aus 50 g Acetoxim entstehen nur 0.65 g dieses schönen, im Gegensatz zu den Pseudonitrolen, völlig geruchlosen Körpers vom Schmp. 97°, welcher sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig, in Ligroïn und Petroläther dagegen nur in der Wärme etwas löst, weshalb sich letzteres zum Umkrystallisiren besonders eignet. Sowohl die Elementaranalyse als auch Moleculargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode in Benzollösung führten zu der empirischen Formel $C_6H_{12}N_4O_5$.

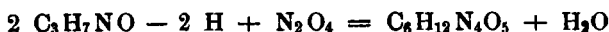
Analyse: Ber. Procente: C 32.72, H 5.45, N 25.45.

Gef. » » 32.56, 32.48, » 5.54, 5.37, » 25.12, 25.39.

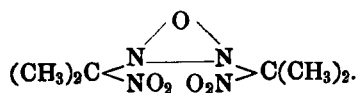
Moleculargewicht: Berechnet 220.

Gefunden 218.6, 222.3.

Der neue Körper ist somit nicht das erwartete Nitrimin, sondern aus zwei Mol. Acetoxim nach der empirischen Gleichung:



entstanden und soll bis auf Weiteres mit allem Vorbehalte betrachtet werden als sym. Tetramethyldinitroazoxymethan



Da angenommen werden konnte, dass diese Verbindung nicht als directes Product der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Acetoxim entstanden sei, sondern dass sie sich erst beim Behandeln des hierbei erhaltenen Propylpseudonitrols mit freiem Hydroxylamin als zweites Reductionsproduct neben Acetoxim gebildet habe, wurde ein Versuch mit reinem Propylpseudonitrol angestellt. Auch aus diesem erhielten wir in der That bei entsprechender Behandlung (Lösen in Aether und Schütteln mit freiem wässrigem Hydroxylamin) denselben Azoxy-

¹⁾ Diese Methode zur Umwandlung der Pseudonitrole in Ketoxime habe ich schon vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit K. Landsteiner aufgefunden, aber noch nicht veröffentlicht. Vergl. Beilstein III. Aufl. 1, 1029. Scholl.

körper, aber in so geringer Menge, dass die Vermuthung nahe liegt, er sei dem als rein betrachteten Propylpseudonitrol schon vor der Behandlung mit Hydroxylamin als Verunreinigung beigemischt gewesen.

Z ü r i c h. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

276. M. Scholtz: Ueber den Aldehyd der Piperinsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Wie die Condensation des Piperonals mit Acetaldehyd zum Piperonylacrolein: $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CHO}$ geführt hatte¹⁾, so musste sich, wenn sich Piperonylacrolein wiederum mit Acetaldehyd condensiren liess, die Darstellung des der Piperinsäure entsprechenden Aldehyds: $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CHO}$ ermöglichen lassen. Nachdem verschiedene Versuche, diese Condensation herbeizuführen, resultatlos verlaufen waren, erwies sich schliesslich das folgende Verfahren als erfolgreich. 5 g Piperonylacrolein wurden in 50 g Alkohol gelöst, 10 g Aldehyd hinzugefügt und die Mischung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Sodann wurden unter sorgfältiger Kühlung und fortwährendem Schütteln 4 g 10 pCt. Natronlauge hinzugefügt. Vermeidet man die Kühlung, so erwärmt sich die Mischung und wird braun, arbeitet man aber in der Kälte, so wird die Lösung nach kurzer Zeit ziegelroth, während sich ein ebenso gefärbtes Oel abscheidet. Nach 24 Stunden wurde die über dem Oel stehende Flüssigkeit abgegossen und das Oel durch mehrmaliges Durchschütteln mit Wasser gewaschen. Schliesslich wurde es in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt. Die ausgeschiedene krystallinische Verbindung wurde abgesaugt und durch Schwefelsäure zerlegt. Es schied sich hierbei ein anfangs öliges, bald erstarrender Körper ab, der aus Alkohol umkrystallisirt, in rothen Blättchen erhalten wird. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 89—90°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$.

Procente: C 71.28, H 4.95.

Gef. » » 71.46, » 5.27.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Aldehyd dieselbe blutrothe Färbung, wie die Piperinsäure.

Wird die alkoholische Lösung des Aldehyds mit Phenylhydrazin versetzt, so entsteht nach kurzer Zeit ein braunrother, scheinbar

¹⁾ Diese Berichte 27, 2958.