

Durch 6-stündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Furfural-Phenylmethylpyrazolons mit t-Pyrazolon bildet sich das

Furfural-bis-Phenylmethylpyrazolon,

welches sich nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung ausscheidet. Dasselbe, mehrmals aus Alkohol krystallisirt, stellt kleine, schwach braun gefärbte Prismen dar, die, mit ihren Spitzen zusammen stossend, prachtvolle Rosetten bildeten. Schmp. 172—173°.

Bemerkenswerth sind die Farbenreactionen, welche der Körper beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure zeigt; die Krystalle färben sich prächtig blau, während die Lösung grün erscheint und bald in Grüngelb übergeht.

0.228 g Sbst.: 0.5904 g CO₂, 0.1152 g H₂O. — 0.1842 g Sbst.: 22.3 ccm N (16.5°, 717.1 mm).

C₃₅H₂₂N₄O₃. Ber. C 70.42, H 5.16, N 13.14.

Gef. • 70.62, • 5.61, • 13.32.

Das Furfural-bis-Phenylmethylpyrazolon kann durch Kochen mit Furfurol sehr leicht in das Furfural-Phenylmethylpyrazolon übergeführt werden.

Hrn. Professor Dr. v. Kostanecki danke ich herzlich für die stets gewährte Unterstützung.

Bern, Universitätslaboratorium.

143. Julius Schmidt: Ueber die elektrolytische Oxydation von Ketoximen — eine neue Bildungsweise aliphatischer Nitrosoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemisch-technolog. Laboratorium der K. Technischen Hochschule in Stuttgart.]

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Unsere Kenntniss der aliphatischen Nitrosoverbindungen ist bisher auf eine verhältnissmässig geringe Zahl von Individuen beschränkt geblieben, wohl deshalb, weil nur wenige Methoden zur Gewinnung dieser interessanten Körperklasse zur Verfügung stehen.

V. Meyer¹⁾ hat sich lange vergebens bemüht, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf geeignete Körper der aliphatischen Reihe fette Nitrosoverbindungen zu erhalten.

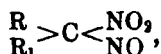
Die Einwirkung von salpetriger Säure auf die secundären Nitroparaffine lieferte ihm dann die Pseudonitrole²⁾ — die ersten Repräsentanten aliphatischer Nitrosoverbindungen.

¹⁾ Diese Berichte 15, 3067; 16, 610; 21, 1293.

²⁾ Ann. d. Chem. 175, 120.

Allerdings war V. Meyer lange Zeit geneigt, entgegen seiner ursprünglichen Ansicht, die Pseudonitrole nicht für wahre Nitrosokörper, sondern für Salpetersäureester der Oxime, $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} > C : N \cdot O \cdot NO_2$, zu halten.

Gegenwärtig aber kann man wohl die Auffassung der Pseudonitrole als Verbindungen der allgemeinen Formel



welche Stickoxyd an Kohlenstoff gebunden enthalten, als bewiesen ansehen ¹⁾).

Leichter als nach der Methode von V. Meyer werden die Pseudonitrole nach R. Scholl ²⁾ durch Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Ketoxime erhalten. Gerade deshalb glaubte V. Meyer die Möglichkeit in's Auge fassen zu müssen, dass die genannten Verbindungen Salpetersäureester der Oxime seien.

Wahre Nitrosoverbindungen der Fettreihe sind dann noch in einzelnen Fällen dargestellt worden. So z. B. erhielt J. Thiele ³⁾ durch die Anlagerung von Nitrosylchlorid an Tetramethyläthylen das Tetramethyläthylennitroschlorid.

Erst in jüngster Zeit hat O. Piloty allgemeinere Methoden zur Gewinnung von Nitrosoverbindungen ausgearbeitet.

Nach ihm wird durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid und Alkali auf den Complex ($:C \cdot NH \cdot OH$) die Nitrosogruppe gebildet ⁴⁾. Da diese Reaction in allen Fällen, in welchen das mit Stickstoff verbundene Kohlenstoffatom noch Wasserstoff enthält, zu Isonitrosoverbindungen führt, zog Piloty ⁵⁾ den Schluss, »dass eine ausgesprochene Neigung zur Bildung wahrer Nitrosoverbindungen nur den Körpern eigen ist, welche den Stickstoff an ein im Uebrigen tertiär gebundenes Kohlenstoffatom gekuppelt enthalten«.

Bei weiterer Verfolgung dieses Erfahrungssatzes ist es Piloty in der That gelungen, eine Reihe wahrer Nitrosoverbindungen der fetten Reihe zu gewinnen ⁶⁾.

Er fand, »dass bei den Ketoximen die Isonitrosogruppe sich in dem Moment zur Nitrosogruppe aufrichtet, in welchem das betheiligte Kohlen-

¹⁾ Man vergl. v. Baeyer, diese Berichte 28, 650; O. Piloty, diese Berichte 31, 453.

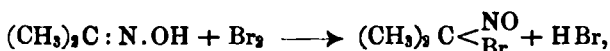
²⁾ Diese Berichte 21, 508. ³⁾ Diese Berichte 27, 454.

⁴⁾ Piloty, diese Berichte 29, 1559.

⁵⁾ Diese Berichte 31, 219.

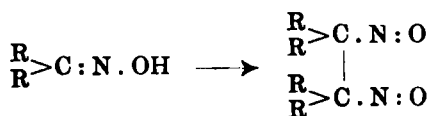
⁶⁾ Man vergl. O. Piloty, diese Berichte 31, 218; O. Piloty und O. Ruff, ebenda S. 221; O. Piloty, ebenda S. 452, 1878.

stoffatom erst während der Reaction, z. B. bei Einwirkung von Brom, tertiär wird«. So lässt sich durch das Formelbild



die zwischen Acetoxim und Brom stattfindende Wechselwirkung veranschaulichen.

Von diesem Gesichtspunkte aus schien es mir von Interesse, zu untersuchen, ob sich die Ketoxime entsprechend dem Schema



durch Kohlenstoffverkettung in Nitrosoverbindungen überführen liessen.

Ich studirte deshalb zunächst die Einwirkung von Jod auf die Natriumsalze verschiedener Ketoxime, in der Erwartung, dass hier eine ähnliche Kohlenstoffverkettung eintrete wie bei der Entstehung der Diacetbernsteinsäureester aus Natracetessigester.

Die Reaction verläuft indessen nicht im erwarteten Sinne, da sich das Jod glatt an die Natriumsalze der Oxime addirt¹⁾. Ich werde darüber in einer besonderen Mittheilung berichten.

Alsdann schien mir die elektrolytische Oxydation der Ketoxime ein geeignetes Mittel zur Erreichung des genannten Zieles.

Wenn sie nun auch nicht in der Weise vor sich geht, wie es obiges Schema zum Ausdruck bringt, so liefert sie doch als die einzigen, leicht fassbaren Reactionsproducte Nitrosoverbindungen.

Die Ketoxime erleiden bei der Elektrolyse in verdünnter schwefelsaurer Lösung eine Zersetzung derart, dass Pseudonitrole entstehen, neben anderen Nitrosoverbindungen, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Ich berichte trotzdem schon jetzt darüber, um mir die ungestörte Fortführung dieser Untersuchung zu sichern. Insbesondere veranlasst mich dazu eine Bemerkung von Bamberger, dass er beabsichtige, das Studium der Einwirkung des Caro'schen Oxydationsmittels auf Oxime in Angriff zu nehmen²⁾.

In Nachfolgendem sei die Reaction zunächst am einfachsten Beispiele, dem Acetoxim, erläutert.

Elektrolytische Oxydation des Acetoxims.

Als Zersetzungsstelle wurde eine Thonzelle von ca. 200 ccm Inhalt benutzt, welche den Anodenraum bildete und in einem Becher-

¹⁾ Ich beabsichtige, auch andere Metallsalze von Oximen, insbesondere die Silbersalze der Einwirkung von Jod zu unterwerfen.

²⁾ Diese Berichte 33, 534, Anm. 1.

glase von ca. 500 ccm Inhalt, dem Kathodenraume, stand. Als Anode diente ein cylindrisch geformtes Platinblech in der Thonzelle von 150 qcm Oberfläche, als Kathode ein starker Platindraht im Becherglas.

Die Thonzelle blieb vor dem Versuch, mit 2-procentiger Schwefelsäure gefüllt, eine Zeit lang stehen¹⁾ und wurde dann mit einer Lösung von 20 g Acetoxim in 150 ccm 2-procentiger Schwefelsäure beschickt.

Der Kathodenraum enthielt 2-procentige Schwefelsäure.

Die Elektrolyse wird am zweckmässigsten bei Winterkälte vorgenommen. Im Nichtfalle muss durch Einstellen des Apparates in Eis dafür gesorgt werden, dass die Temperatur im Anodenraum nicht über $+10^{\circ}$ steigt.

Durch die Lösung wurde ein Strom von 0.5—0.8 Ampère gesandt. Die Badspannung schwankte zwischen 3.5 und 4 Volt.

Sofort nach Stromschluss bemerkt man, dass sich die Anodenflüssigkeit blau färbt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde ist diese Färbung schon eine sehr intensive.

Man lässt den Strom zunächst 24 Stunden lang einwirken.

Alsdann ist die Anode bedeckt mit einem ziemlich fest haftenden Ueberzug von weissen Krystallen, die mit dem Platinspatel entfernt, auf Thon getrocknet und mit Aether gewaschen werden.

Ferner haben sich aus der Anodenflüssigkeit in ziemlich reichlicher Menge blaue Oeltropfen abgeschieden, die man mit Aether sammelt.

Die ausgeätherte Lösung wird noch einmal 10 Stunden der Wirkung des Stromes unterworfen, die wiederum gebildeten Reactionproducte werden in der gleichen Weise, wie eben beschrieben, isolirt.

Die so gewonnene **festе Verbindung** bildet weisse, glänzende Krystalle, die bei $76-77^{\circ}$ zu einer intensiv blauen Flüssigkeit schmelzen. Sie zeigt auch sonst alle die charakteristischen, hervorstechenden Eigenschaften des zuerst von V. Meyer²⁾ dargestellten Propylpseudonitrols, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \end{matrix}$.

0.1080 g Sbst.: 0.1190 g CO_2 , 0.0516 g H_2O . — 0.1105 g Sbst.: 22.6 ccm N (11° , 734 mm).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 30.32, H 5.08, N 23.73.

Gef. » 30.06, » 5.30, » 23.54.

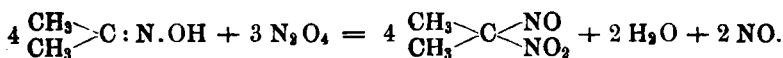
Den V. Meyer'schen Angaben über das Propylpseudonitrol habe ich noch anzufügen, dass die Verbindung die Liebermann'sche Nitrosoreaction in ausgezeichneter Weise giebt.

¹⁾ Man vergl. Haber, Zeitschr. für Elektrochem., V. Jahrgang, S. 77.

²⁾ Ann. d. Chem. 175, 120.

Bezüglich der Molekulargrösse des Propylpseudonitrols scheint Aehnliches zu gelten, wie es zuerst Piloty¹⁾ für verschiedene Nitrosoverbindungen der Fettreihe gefunden hat: Die Verbindung ist wahrscheinlich im festen Zustande bimolekular, und der Uebergang aus dem festen, weissen in den flüssigen, blauen Zustand dürfte von einer Dissoziationserscheinung begleitet sein. Denn 0.1428 g des Propylpseudonitrols gaben, in 40.20 g kaltem Aethylenbromid gelöst, bei sofortiger Beobachtung eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.25°. Nach kurzem, gelindem Erwärmen färbte sich die Lösung intensiver blau und die Depression stieg auf 0.33°. Der ersten Grösse entspricht das Molekulargewicht 168, der letzteren das Molekulargewicht 127 (Theorie für die monomolekulare Verbindung 118).

Die Entstehung von Propylpseudonitrol aus Acetoxim durch elektrolitische Oxydation dürfte auf die von R. Scholl²⁾ entdeckte, eingangs erwähnte Methode zur Gewinnung von Pseudonitrolen zurückzuführen sein. Ein Theil des Acetoxims wird bei der Elektrolyse unter Abgabe von Stickstoffoxyden (insbesondere Stickstoffperoxyd) zerfallen und diese Letzteren werden im statu nascendi noch unverändertes Acetoxim in Propylpseudonitrol überführen³⁾.



Die Bildungsweise der Pseudonitrole aus Ketoximen durch elektrolitische Oxydation ist deshalb nur von theoretischem Interesse und hat für die Gewinnung dieser Verbindungen keine Bedeutung.

Die bei der Elektrolyse des Acetoxims entstehende ölige Nitrosoverbindung ist sehr leicht zersetzlicher Natur. Sie verändert sich, wenn sie frei von Feuchtigkeit und Aether ist, so rasch, dass das Analysenmaterial stets frisch bereitet werden muss. Anwendung niederer Temperaturen vermag daran nichts Wesentliches zu ändern.

Zur Isolirung derselben wurde folgendermaassen verfahren: Die Aetherlösung des aus 20 g Acetoxim erhaltenen Oeles wurde im Scheidetrichter 10 Minuten lang mit 200 ccm $\frac{1}{5}$ -Normal-Kalilauge durchgeschüttelt. Das Oel wird vom Alkali aufgenommen, wie die Entfärbung der Aetherlösung anzeigt, und so von etwa beigemengtem Pseudonitrol getrennt.

Die gelb gefärbte, alkalische Lösung wird unter guter Kühlung mit 100 ccm 5-procentiger Schwefelsäure übersättigt und die scharf über Chlorcalcium getrocknete Aetherlösung auf dem Wasserbade vorsichtig eingedunstet.

¹⁾ Man vergl. diese Berichte 31, 456.

²⁾ Diese Berichte 21, 508.

³⁾ Nach L. Wolff kann das Acetoxim auch leicht durch concentrirte Salpetersäure in Propylpseudonitrol übergeführt werden (Ann. d. Chem. 288, 32, Fussnote).

Der Rückstand, ein ausserordentlich stechend riechendes, blaues Oel wird zur Befreiung von den letzten Mengen Aether etwa 30 Minuten lang in den Vacuumexsiccator gebracht und dann für die Analyse in mit Kältemischung gekühlte Kügelchen eingesogen.

In einzelnen Fällen liess sich das Präparat mehr als 24 Stunden unverändert aufbewahren, meist aber ist seine Lebensdauer eine viel kürzere, indem schon nach ungefähr 1 Stunde die Zersetzung beginnt, erkennbar an der Gasentwicklung und allmählichen Grünfärbung der Verbindung.

Bei der Stickstoffbestimmung muss deshalb die Luftverdrängung möglichst rasch erfolgen. Die Substanz wird in das zuvor mittels Kohlendioxyd von Luft befreite Rohr eingeführt, während gleichzeitig ein rascher Kohlensäurestrom durch das Rohr geht. Sowohl das Kügelchen mit der Substanz wie die Kupferspirale werden unmittelbar vor dem Einbringen in das Rohr durch Ueberleiten von Kohlendioxyd möglichst von adhärender Luft befreit.

Bei den Kohlenwasserstoffbestimmungen muss eine möglichst lange reducirte Spirale vorgelegt werden.

0.1148 g Subst.: 0.1126 g CO_2 , 0.0478 g H_2O . — 0.1560 g Subst.: 0.1522 g CO_2 , 0.0684 g H_2O . — 0.1476 g Subst.: 25.7 ccm N (7° , 738 mm). — 0.8800 g bezw. 0.2612 g Subst. bewirkten beim Auflösen in 39.95 g bezw. 40.00 g Aethylenbromid eine Gefrierpunktserniedr. von 0.76° bezw. 0.50° .

$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 26.89, H 4.48, N 20.83, Mol.-Gew. 134.
Gef. » 26.75, 26.60, » 4.63, 4.87, » 20.50, » 148, 154.

Aus diesen analytischen Daten geht hervor, dass die Verbindung die Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$ besitzt, welche sich von der des Propylpseudo-nitrols um den Mehrgehalt an einem Sauerstoffatom unterscheidet.

Da sich die Untersuchung der Verbindung in Anbetracht ihrer unangenehmen Eigenschaften bis jetzt auf ein sehr bescheidenes Maass beschränken musste, möchte ich bezüglich der Structurformel keinerlei Speculationen anstellen.

Die Verbindung ist ausserordentlich flüchtig, auch mit Aetherdämpfen. Die Dämpfe derselben greifen die Schleimhäute stark an, reizen zu Thränen und erzeugen Kopfschmerz und Unbehagen.

Die Substanz giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Man erhält beim Erhitzen derselben mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure und darauffolgenden Uebersättigen der verdünnten Lösung mit Alkali eine im auffallenden Lichte blaue, im durchfallenden Lichte rothviolette Flüssigkeit.

Es sei noch erwähnt, dass sich die elektrolytische Oxydation des Acetoxims auch ohne Trennung des Anoden- und Kathoden-Raumes durchführen lässt. Man benützt dann als Anode am einfachsten eine Platinschale, wie sie bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle in der analytischen Chemie Verwendung findet. In dieser Form eignet

sich der Versuch gut zu Demonstrationszwecken. Stromstärke und Spannung sind ebenso zu wählen, wie im Vorstehenden beschrieben. Nach wenigen Minuten ist der ursprünglich farblose Elektrolyt blau gefärbt.

Aehnlich wie Acetoxim verhalten sich Homologe desselben, z. B. Diäthylketoxim, Methyläthylketoxim.

Die Versuche werden fortgesetzt und auch auf Aldoxime ausgedehnt.

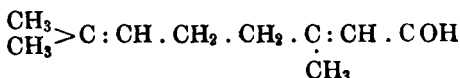
144. Ferd. Tiemann: Ueber die beiden raumisomeren Formen des Citrals.

(Mitbearbeitet und mitgetheilt von M. Kerschbaum.)

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Tigges.)

Auf Grund eingehender Untersuchung¹⁾ der Citral-Semicarbazone wies Tiemann nach, dass im Gegensatz zu den früheren, theils von ihm selbst, theils von anderen Forschern erhaltenen Semicarbazonen von schwankenden Schmelzpunkten, jedes Citral, sei es natürlich vorkommend, sei es durch Oxydation eines Terpenalkohols dargestellt, immer nur zwei Semicarbazone, Schmp. 164° und 171°, liefert. Alle früher beschriebenen Semicarbazone von anderem Schmelzpunkt waren stets Gemische aus diesen beiden. Tiemann zeigte ferner, dass sowohl die Schlussfolgerungen Barbier und Bouveault's²⁾ von der Existenz dreier isomerer Citrale unbegründet, als auch die Behauptungen Stiehl's³⁾ über die Zusammensetzung des Lemongrasöles aus drei structurisomeren Aldehyden: Citriodoraledehyd, Geranial und Allolemonal, auf falsche Beobachtungen zurückzuführen seien⁴⁾.

Aus den Untersuchungen Tiemann's ging weiter hervor, dass die beiden Semicarbazone vom Schmp. 164° und 171° nicht zwei structurisomeren Aldehyden angehören, sondern den beiden raumisomeren Formen entsprechen, welche die von Tiemann und Semmler⁵⁾ festgestellte Formel des Citrals:



nach der Theorie verlangt. Demnach besteht jedes Citral⁶⁾ stets aus einem Gemische dieser beiden sterischen Configurationen.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3330. ²⁾ Compt. rend. 121, 1159; 122, 84.

³⁾ Journ für prakt. Chem. 56, 51.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 827. ⁵⁾ Diese Berichte 28, 2126.

⁶⁾ cfr. auch Barbier und Bouveault, Compt. rend. 122, 844.