

Die Summe der Reactionsproducte — 13.7 g — weist ein nicht unerhebliches Manco auf, welches schwerlich allein auf Rechnung der (nicht quantitativ bestimmten) salpetrigen Säure und Salpetersäure ¹⁾ zu setzen ist; vernuthlich wird ein Theil des Benzaloxims gänzlich verbrannt. Uebrigens scheinen auch kleinere Mengen Phenylnitrosäure zu entstehen, deren sicherer Nachweis bisher allerdings nicht gelang.

Das unter 7. aufgeführte Iso-Phenylnitromethan erhält man selbstredend nicht als solches, sondern in Form des isomeren Phenylnitromethans, in welches es sich während des Versuchs umlagert.

Die Bildung der unter 1. bis 3. genannten Reactionsproducte bedarf keiner besonderen Erörterung, ebenso wenig diejenige des Dibenzenzylazoxims, das bereits von Beckmann unter Benutzung anderer Oxydationsmittel aus Benzaloxim erhalten worden ist.

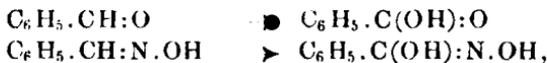
Die Entstehung des Benzamids ist vielleicht als Beckmann'sche Umlagerung ²⁾ aufzufassen.

Neu und — wie mir scheint — von Interesse ist die Oxydation des Benzaloxims zu den unter 6. und 7. aufgeführten zwei Isomeren, zur Benzhydroxamsäure und zum Iso-Phenylnitromethan; der Process



zeigt die gleichzeitige Aufnahmefähigkeit des Kohlenstoff- und des Stickstoff-Atoms für Sauerstoff und enthüllt neue Beziehungen zwischen Hydroxamsäuren und Isonitrokörpern einerseits und Oximen andererseits.

Die Oxydation des Aldoxims zur Hydroxamsäure ist das Gegenstück zu der altbekannten Umwandlung der Aldehyde in Carbonsäuren:



und der Uebergang des »Isonitroso«-Benzaldehyds in »Iso«-Phenylnitromethan (welcher an die Oxydation tertiärer Basen zu Aminoxyden erinnert) entspricht den genetischen Beziehungen der »echten« Nitroso- zu den »echten« Nitro-Körpern:



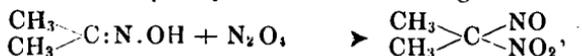
¹⁾ Höchst wahrscheinlich ist auch diese entstanden; es ist bekanntlich äusserst schwierig, wenn nicht unmöglich, sie in kleinerer Menge sicher neben salpetriger Säure qualitativ nachzuweisen.

²⁾ E. Beckmann, diese Berichte 27, 305.

Der umgekehrte Process — die Reducirbarkeit der Isonitrokörper zu Oximen — ist bereits seit einiger Zeit bekannt¹⁾.

Die Umwandlung der Oxime in Isonitroverbindungen beansprucht dadurch noch ein besonderes Interesse, dass sie auf einen bezüglich seines Mechanismus bisher in Dunkel gehüllten Process, nämlich die Scholl'sche Synthese der Pseudonitrole²⁾, ein Streiflicht wirft:

Scholl hat bekanntlich nachgewiesen, dass die von V. Meyer aus secundären Nitrokörpern (oder wohl richtiger Isonitrokörpern) mittels salpetriger Säure dargestellten Pseudonitrole auch durch Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Oxime erzeugt werden können:

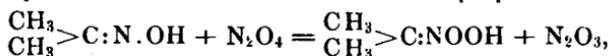


und V. Meyer³⁾ warf anfangs auf Grund dieser Synthese die Frage auf, ob nicht die von ihm als Nitro-Nitrosokörper angesprochenen Verbindungen besser als Nitritester der Oxime:

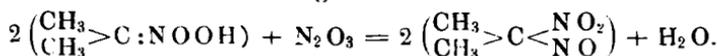


aufzufassen seien — eine Vermuthung, zu welcher — wie ich gleich zeigen werde — die Scholl'sche Reaction durchaus keinen Anlass giebt.

Die im Nachfolgenden mitgetheilte Oxydation des Benzaldoxims zum Iso-Phenylnitromethan macht es nämlich in hohem Grade wahrscheinlich, dass jene Synthese in zwei Phasen verläuft, deren erste in der Oxydation des Acetoxims zum Iso-Nitropropan:



deren zweite in der Nitrosirung des Letzteren besteht:



Demnach wären beide Synthesen, die V. Meyer'sche und die R. Scholl'sche, im Grunde genommen identisch und nur durch die Methode unterschieden, durch welche die mittels salpetriger Säure zu nitrosirende Iso-Nitroverbindung hergestellt wird: V. Meyer erzeugt sie durch Isomerisation des »rechten« Nitroparaffins mittels Alkalien:



Scholl durch Oxydation des Acetoxims mittels Stickstoffperoxyd; Letzteres wirkt demnach successiv in zweierlei Sinn, erst oxydirend, dann nitrosirend, und es ist wohl möglich, dass man bei geeigneter

¹⁾ A. Hantzsch, diese Berichte 29, 2252. und Eug. Bamberger und M. Weiler, Journ. f. prakt. Chem. 58, 333. Weitere Fälle habe ich neuerdings mit Hrn. Frei beobachtet.

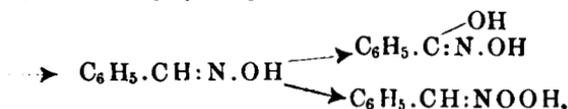
²⁾ Diese Berichte 21, 506.

³⁾ Diese Berichte 21, 1294. Auch Anschütz weist in seinem Lehrbuch (1900, pag. 173) auf die Möglichkeit dieser Auffassung hin.

Versuchsordnung die erste dieser beiden Phasen wird nachweisen können.

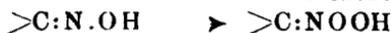
Die nämliche Erklärung ist natürlich auch auf die kürzlich von Julius Schmidt (diese Berichte 33, 871) mitgetheilte anodische Oxydation des Acetoxims zum Pseudonitrol anwendbar.

Da Benzaldoxim, wie ich bereits andeutete ¹⁾, bei der Oxydation des Benzylamins entsteht und sich durch weitere Oxydation sowohl in Benzhydroxamsäure wie in Iso-Phenylnitromethan umwandelt, so war voranzusehen, dass man diesen beiden Säuren auch unter den Oxydationsproducten des Benzylamins begegnen würde; das ist tatsächlich der Fall, wie ich gelegentlich einiger Vorversuche mit Bestimmtheit festgestellt habe. Der Verlauf der Benzylaminoxidation, über welchen nach Abschluss der einschlägigen Versuche Näheres mitgetheilt werden soll, entspricht daher — zum Theil wenigstens — der folgenden Formelreihe:



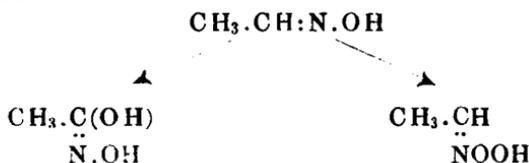
deren zweites Glied, das β -Benzylhydroxylamin, allerdings unter den Umwandlungsproducten des Benzylamins bisher noch nicht direct experimentell nachgewiesen worden ist; es steht zu hoffen, dass diese Lücke später ausgefüllt wird.

Die Oxydation der Oxime zu Hydroxamsäuren ist eine Reaction von allgemeinerer Bedeutung; ich habe mich bereits überzeugt, dass man auch substituirte Benzaldoxime und ebenso, dass man Acetaldoxim mittels des Caro'schen Reagens in die zugehörigen Hydroxamsäuren²⁾ überführen kann. Ob auch der Reaction:



ein grösseres Anwendungsgebiet zukommt, soll demnächst geprüft werden.

Bisher wurde nur constatirt, dass Acetaldoxim, ausser zu Acethydroxamsäure, auch zum Isonitroäthan (bezw. Nitroäthan) oxydirt werden kann:



¹⁾ Diese Berichte 33, 534.

²⁾ Beide wurden in reinem Zustand isolirt.

Experimenteller Theil.

Das Caro'sche Reagens wirkt auf Benzaldoxim bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam ein; nach 16-stündigem Schütteln beider bei Gegenwart von Aether war die Menge der erzeugten Benzhydroxamsäure noch sehr gering; Iso-Phenylnitromethan war überhaupt nicht nachweisbar. Sehr viel rascher verläuft der Process bei 100°.

160 g Kalumpersulfat wurden in 180 g concentrirter Schwefelsäure eingetragen, mit 400 g Eis versetzt und mit 450 ccm einer fast gesättigten Pottaschelösung (1:1, enthaltend 320 g Kaliumcarbonat) genau neutralisirt. Diese Flüssigkeit, deren Volumen 800 ccm betrug und welche 6.5 g activen Sauerstoff lieferte, erhitzte man nach Zusatz von 23 g Benzaldoxim unter Rückfluss erst fünf Minuten auf dem Dampfbad, dann etwa 15–20 Minuten auf dem Drahtnetz zu lebhaftem Kochen; sobald die an einer Stichprobe vorgenommene Hydroxamsäurereaction (violethrothe Färbung mit Ferrichlorid) schwächer zu werden schien, wurde abgekühlt, das schwere, am Boden angesammelte Oel auf einem Nassfilter filtrirt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis ihm sämtliche Benzhydroxamsäure entzogen war. Oel = O. Lösung und Waschwasser (beide wurden vereinigt) = L.

Lösung L wurde zunächst erschöpfend (15 Mal) mit Benzol extrahirt (wässrige Schicht = L₁) und dieser Extract, der neben sehr viel Benzoësäure ganz geringe Mengen Benzamid und Benzhydroxamsäure enthielt, mit dem später zu erwähnenden Benzoësäure-Auszug aus O₁ vereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterblieb ein krystallinischer Rückstand im Gewicht von 7.9 g, welcher — wie der bei etwa 110° liegende Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften zeigten — etwas verunreinigte Benzoësäure darstellte. Durch systematische Krystallisation aus Wasser (Thierkohlezusatz) wurden daraus ungefähr 7.4 g der reinen Säure isolirt, während in der allerletzten Mutterlauge ein braunes, nicht erstarrendes Oel verblieb, das mit normaler Natronlauge und Aether durchgeschüttelt wurde. Der abgehobene Aether hinterliess äusserst geringe Mengen weisser, glänzender Blättchen, durch den Schmelzpunkt und durch die Eigenschaft, mittels kochender Lauge in Benzoësäure und Ammoniak zerlegt zu werden, unzweifelhaft als Benzamid charakterisirt.

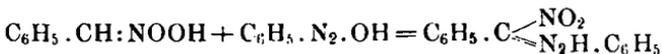
Die alkalische Lösung, der das Benzamid entzogen worden, gab, nachdem sie mit Kohlendioxyd gesättigt war, an Aether ein etwas stechend riechendes Oel — etwa 0.1 g — ab, welches, wie die Eigenschaften lehrten, zur Hauptsache aus Benzhydroxamsäure bestand; dieselbe wurde durch Zusatz von Kupferacetat zur wässrigen Lösung in Form des Kupfersalzes ausgefällt und, nachdem sie daraus regenerirt war, mit dem sogleich zu besprechenden Hauptantheil vereinigt.

In der nach Beseitigung von Benzamid und Hydroxamsäure übrig bleibenden Bicarbonatlösung fanden sich noch 0.1 g Benzoësäure; man

Phenylnitromethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$.

Lösung O₁, durch dreimaliges Ausäthern von 0.9 g Benzaldehyd befreit (derselbe wurde mittels der Bisulfidverbindung gereinigt und theils als solcher, theils als Phenylhydrazon identificirt), gab, mit Kohlensäure gesättigt, an Aether 5.1 g eines braunen Oeles ab, welches die vorzügliche Konowalow'sche Eisenreaction der Iso-Nitrokörper in typischer Weise zeigte. Das darin vorhandene Phenylnitromethan wurde zunächst von beigemischtem Benzaldoxim wenigstens theilweise befreit, indem man es mit einfach-normaler Natronlauge und Aether durchschüttelte; Letzterer nahm lediglich das Oxim auf, das durch Dampfdestillation gereinigt und in Form seiner Spaltungsproducte (Benzaldehyd und Hydroxylamin) agnoscirt werden konnte.

Der Lauge wurde nun das Phenylnitromethan durch Einleiten von Kohlendioxyd und Aetherextraction wieder entzogen; es hinterblieb mit dem ihm eigenen, charakteristischen Geruch und wurde theils mit alkoholischem Natriumäthylat als Metallsalz gefällt, theils in Form des nach der Gleichung



entstehenden Phenylnitroformaldehydrazons mittels essigsauren Diazobenzols zur Abscheidung gebracht:

Eine ätzalkalische Lösung des noch etwas Benzaldoxim enthaltenden Oeles tropfte langsam zu einer eiskalten, überschüssige Essigsäure und Natriumacetat enthaltenden Diazoniumlösung; das Combinationsproduct fiel sofort als orangegefärbtes, dickes, bei starker Abkühlung völlig erstarrendes Oel aus, welches — mit Eiswasser gut gewaschen und einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt — das bezeichnete Hydrazon in chemisch reinem Zustande repräsentirte.

Aus schnell erkaltendem Alkohol intensiv brouceglänzende, orangerothe Blättchen, bei langsamerer Ausscheidung prächtige Prismen, welche bei 101.5—102.5° ohne Zersetzung zu einer korallenrothen Flüssigkeit schmelzen, in allen Stücken identisch mit einem von Hollemann ¹⁾ aus Phenylnitromethan und Diazobenzol dargestellten Präparat.

0.2020 g Sbst.: 0.4783 g CO₂, 0.0842 g H₂O. — 0.1076 g Sbst.: 17.0 ccm N (17°, 722 mm).

$C_{13}H_{11}N_3O_2$. Ber. C 64.73, H 4.56, N 17.43.
Gef. » 64.56, » 4.63, » 17.38.

Nachdem die Lösung O₁ in eben besprochener Weise vom Benzaldehyd, Benzaldoxim und Phenylnitromethan befreit war, enthielt sie noch reichliche Mengen Benzoësäure, die ihr nach dem Uebersäuern

¹⁾ Rec. trav. chim. 13, 409.

mit Schwefelsäure in bekannter Weise entzogen wurden; die aus diesem Theil isolirten 4.3 g kamen gemeinsam mit der aus der Lösung L gewonnenen Parthie (s. oben) zur Verarbeitung.

Zum Nachweis der bei der Oxydation von Benzaldoxim mit Caro's Reagens entstehenden salpetrigen Säure wurde ein besonderer Versuch ausgeführt, bei welchem 0.3 g Oxim eine Minute lang mit 12 ccm der Lösung (0.08 g activen Sauerstoff enthaltend) gekocht wurden; die wässrige, wiederholt mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit zeigte die Reactionen der salpetrigen Säure, z. B. mit *m*-Phenylendiamin, auf's Deutlichste.

Hrn. Th. Scheutz danke ich herzlich für seine hingebungsvolle und geschickte Assistenz.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

**284. R. Nietzki und Wilhelm Petri:
Ueber die Constitution der Isopurpursäure.**

(Eingegangen am 11. Juni.)

Im Jahre 1859¹⁾ stellte Hlasiwetz durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure das Kaliumsalz einer eigentümlichen Säure dar, welcher er, in Folge einer zufälligen Uebereinstimmung ihrer Bruttozusammensetzung mit derjenigen der Harnpurpursäure, den Namen Isopurpursäure beilegte. Fast gleichzeitig wurde diese Säure, welche nur in Form ihrer Salze existenzfähig schien, von A. Baeyer untersucht. Die Resultate beider Untersuchungen stimmen bezüglich der gefundenen Zusammensetzung der Substanz überein; nur scheint, während Hlasiwetz für das Kaliumsalz die Formel $C_8H_2N_5O_5K + H_2O$ aufstellt, Baeyer dieses Salz wasserfrei erhalten zu haben. Später sind ähnliche Verbindungen mit Dinitrophenol sowie Dinitronaphtol dargestellt und untersucht worden. Trotz vielfacher Versuche konnte die Constitution dieser Körper bisher nicht ermittelt werden und in den Lehrbüchern fungiren nur Namen und Bruttoformeln, oder höchstens eine von Somaruga aufgestellte, vom heutigen Standpunkt der Chemie ziemlich unmögliche Constitutionsformel. Der Eine von uns hat deshalb vor mehreren Jahren die Untersuchung der Substanz in Gemeinschaft mit Hrn. Hans Hagenbach wieder aufgenommen. Hr. Hagenbach war durch andere Arbeiten verhindert, die Untersuchung zu Ende zu führen, und wir haben dieselbe dann vor einem Jahr wieder aufgenommen. Hrn. Hagenbach kommt das Verdienst zu, die unten beschriebene Diazo- oder Nitroso-Verbindung der Iso-

¹⁾ Ann. d. Chem. 110, 289.