

II. *Condensation von Methylpropylketon mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäuregas.*

γ -Benzalmethylpropylketon, $C_6H_5:CH:C(CH_2.CH_3).CO.CH_3$.

40 g Methylpropylketon werden mit 50 g Benzaldehyd gemischt und unter Eiskühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Das intensiv roth gefärbte Reactionsproduct lässt man 2 Tage stehen, wäscht dann mit verdünnter Natronlauge und Wasser und nimmt das abgeschiedene Oel in Aether auf. Beim Fractioniren im Vacuum unter 18 mm Druck geht bei 120–130° ein hellgelbes Oel über, welches sich beim Sieden unter gewöhnlichem Druck bei ca. 90° zersetzt.

Spec. Gewicht 1.0216 bei 17°.

Die Ausbeute an fractionirtem Rohproduct beträgt 70 g. Im Gegensatz zum erstbeschriebenen isomeren Product krystallisirt das Dibromid nicht.

Das Oxim dieses Ketons krystallisirt aus Alkohol in weissen, zu Sternen gruppirten Nadeln vom Schmp. 85°.

0.1203 g Sbst.: 0.335 g CO_2 , 0.0861 g H_2O . — 0.252 g Sbst.: 16.5 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{12}H_{15}NO$. Ber. C 76.19, H 7.93, N 7.4.

Gef. » 75.94, » 8.02, » 7.5.

Das Phenylhydrazon bildet farblose, flache Nadeln und schmilzt bei 86°. Es zersetzt sich nach 1–2-stündigem Stehen.

0.1854 g Sbst.: 0.5532 g CO_2 , 0.1269 g H_2O .

$C_{18}H_{20}N_2$. Ber. C 81.81, H 7.59.

Gef. » 81.67, » 7.67.

Das Semicarbazon schmilzt bei 207°.

0.1602 g Sbst.: 0.3959 g CO_2 , 0.1041 g H_2O .

$C_{13}H_{17}N_3O$. Ber. C 67.53, H 7.35.

Gef. » 67.41, » 7.28.

521. **O. Piloty: Ueber einen Zusammenhang der Bisnitrosylverbindungen mit den Nitrosokörpern.**

(Eingegangen am 8. August 1902.)

Die in den beiden folgenden Abhandlungen mitgetheilten Arbeiten wurden im I. chemischen Institut zu Berlin ausgeführt und im Jahre 1899 als Dissertationen gedruckt.

Ich habe früher (diese Berichte 31, 456 [1898]) gefunden, dass wahre Nitrosoverbindungen in zwei Modificationen existiren können, in einer

festen, farblosen, bimolekularen und einer flüssigen, blauen, monomolekularen. Diese von mir zuerst gefundene Thatsache wurde später an einer Reihe theils von mir, theils von Anderen studirter Fälle bestätigt gefunden.

Den bimolekularen Modificationen dieser wahren Nitrosoverbindungen ist nach Zusammensetzung und Molekulargewicht analog eine Klasse von Verbindungen, deren ersten Vertreter Behrend und König¹⁾ im Bisnitrosylbenzyl entdeckten, und dem Baeyer²⁾ eine Reihe anderer, gleichartiger, den Terpendervativen angehöriger Körper hinzufügte. Nach Aussehen und Eigenschaften sind diese Bisnitrosylverbindungen scheinbar so verschieden von den wahren bimolekularen Nitrosoverbindungen, namentlich dadurch, dass sie sich nur schwer in monomolekulare Formen spalten lassen, dass Baeyer in denselben eine besondere Gruppe, die Bisnitrosylgruppe N_2O_2 , annahm³⁾; eine Annahme, welche durch die Bildung von Caronbisnitrosylsäure aus Bisnitrosylcaron ihre Bestätigung findet, wobei ein Caronrest abgespalten wird, die Gruppe N_2O_2 aber zusammenhaften bleibt.

Eine Reihe von wahren Nitrosoverbindungen, welche zum grossen Theil in den folgenden beiden Abhandlungen, zum anderen Theil bereits in diesen Berichten von mir beschrieben sind, bilden eine nahezu ununterbrochene Kette, von solchen Verbindungen angefangen, welche flüssig und fest nur im monomolekularen Zustande existiren, bis zu solchen, welche im bimolekularen Zustande so zähe verharren, dass sie nur schwer oder garnicht in monomolekulare Modificationen zerspalten werden können.

Die Letzteren ähneln in ihrem Verhalten in so hohem Grade den sogenannten Bisnitrosylverbindungen, dass die Vermuthung, dass zwischen den Letzteren und den wahren bimolekularen Nitrosoverbindungen kein genereller Unterschied besteht, sich nahezu zum Beweise verdichtet. Eine weiter unten skizzirte, tabellarische Uebersicht wird das Gesagte genügend klar veranschaulichen.

Indessen wollte ich diese Frage einer weiteren experimentellen Untersuchung unterziehen und erst zugleich mit ihrer experimentellen Lösung das Material, das zum grössten Theil in den folgenden Abhandlungen enthalten ist, veröffentlichen. Da aber einerseits auch von anderen Forschern auf diesem Gebiete gearbeitet wird, und ich selbst andererseits bis vor Kurzem durch äussere Umstände und andere Arbeiten verhindert war, diese experimentelle Prüfung in Angriff zu nehmen, so sehe ich mich veranlasst zu dieser trotz ihrer Verspätung vorzeitigen Veröffentlichung zu schreiben.

¹⁾ Ann. d. Chem. 263, 212. ²⁾ Diese Berichte 28, 641 [1895].

³⁾ Diese Berichte 28, 642, 651 [1895].

Bei Zusammenstellung der tabellarischen Uebersicht habe ich folgende Merkmale für das zusammenhängende Fortschreiten der Veränderung der Eigenschaften der aufgezählten Verbindungen als charakteristisch betrachtet: die typischsten Nitrosoverbindungen sind monomolekulare Flüssigkeiten oder krystallisirte Körper von tiefblauer Farbe, farblos krystallisirende Nitrosokörper schmelzen zu blauen Oelen und lösen sich mit blauer Farbe. Diese farblosen Substanzen sind in der Kälte bimolekular und enthalten in diesem Zustande die Gruppe N_2O_2 . Die Schwierigkeit, diese Gruppe durch Lösungsmittel in zwei NO-Gruppen zu spalten, nimmt zu, bis endlich bei den typischsten Bisnitrosylverbindungen eine Spaltung des bimolekularen Systems stattfindet, bei welcher die Gruppe N_2O_2 zusammenhaften bleibt; die Bisnitrosylverbindungen lösen sich und schmelzen nicht mehr mit blauer Farbe; die Löslichkeit in Alkohol und Aether nimmt von den Nitrosoverbindungen bis zu den Bisnitrosylverbindungen constant ab.

Tabelle der von Nitroso- bis zu Bisnitrosyl-Verbindungen fortschreitenden Körperkette.

Bromnitrosopropan	blaue Flüssigkeit; mischt sich mit Aether in jedem Verhältniss; monomolekular.
Brom-2-Nitroso-2-dimethyl-3-3-butan	blaue Krystalle; leicht löslich in Aether; schmelzen zur blauen Flüssigkeit; monomolekular.
Pseudonitrole und Chlornitrosoäthan	farblose Krystalle; schmelzen blau; bimolekular; lösen sich leicht in Aether mit blauer Farbe; über 0^0 in Lösung rasch dissociirt.
Nitrosoisobuttersäureester	farblose Krystalle; schmelzen zu blauem Oel; lösen sich ziemlich schwer in Alkohol; bimolekular; alkoholische Lösung in der Wärme tiefblau, bei Zimmertemperatur fast farblos.
Nitrosoisobuttersäureamid	farblose Krystalle; schmelzen blau; Lösung in Wasser in der Siedehitze blau, bei Zimmertemperatur farblos; bimolekular; langsame Dissociation; in Aether sehr schwer löslich.
1,4-Dibrom-1,4-dinitrosocyclohexamethylen (cis-Form)	farblose Krystalle; schmelzen nicht blau; in Aether unlöslich; in Eisessig in der Siedehitze blaue Lösung, beim Abkühlen sofort farblos; langsame Dissociation; durch Eisessig-Salzsäure in das Oxim des Paradiketohexamethylens gespalten.
Bisnitrosylbenzyl (Behrend und König, Ann. d. Chem. 263, 212)	farblose Krystalle; schmelzen nicht blau; schwer löslich in Alkohol und Aether; bimolekular; durch Eisessig in Benzaldoxim gespalten.
d-Bisnitrosocaron (v. Baeyer, diese Ber. 28, 642 [1895])	farblose Krystalle; schmelzen nicht blau; bimolekular; von Mineralsäure wird Caronbisnitrosylsäure abgespalten.

Diese Reihe liesse sich leicht noch durch eine grössere Anzahl von Nitrosoverbindungen vergrössern, wodurch man noch feinere Abstufungen erzielen würde, doch es genügt die Skizze, um das Anwachsen der Festigkeit der Gruppe N_2O_2 zu illustriren.

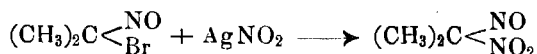
Man kann sich vorstellen, dass in den bimolekularen Verbindungen die Nitrosogruppen intact vorhanden sind und sich nach Art der Molekülverbindungen mit einander vereinigen, oder dass der Zusammenschluss der beiden Moleküle mit Valenzverschiebungen verknüpft ist wie bei den Erscheinungen der Desmotropie (Keton- und Enol-Formen). Mit dem Versuch der experimentellen Entscheidung dieser Fragen bin ich zur Zeit beschäftigt.

522. O. Piloty und A. Stock: Ueber die Constitution der Pseudonitrole und über einige Bromnitrosokohlenwasserstoffe¹⁾.

(Eingegangen am 8. August 1902.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ hat der Eine von uns den Nachweis erbracht, dass die von ihm Bromnitrosopropan genannte Verbindung eine wahre Nitrosoverbindung ist, und hat aus den ähnlichen Eigenschaften dieser Verbindung und dem von Victor Meyer entdeckten Propylpseudonitrol den Schluss gezogen, dass die bis dahin strittige Frage, ob die Pseudonitrole überhaupt echte Nitrosoverbindungen seien oder nicht, in bejahendem Sinne zu beantworten sei. Diese Schlussfolgerung gründet sich im Wesentlichen auf eine Analogie der physikalischen Eigenschaften beider Körperklassen. Ein directer experimenteller Beweis wurde damals indess noch nicht geführt.

Dieser Beweis ist, ausgehend von den Bromnitrosokohlenwasserstoffen, zu erbringen, wenn es gelingt, die Bromnitrosokohlenwasserstoffe mit Silbernitrit derartig in Reaction zu bringen, dass an Stelle des Bromatoms die Nitrogruppe tritt und das Product der Reaction Pseudonitrole sind, ein Vorgang, wie er durch folgendes Schema ausgedrückt wird:



In der That ist es gelungen, diese Reaction in dem gewünschten Sinne zur Durchführung zu bringen; die Producte sind identisch mit den auf anderen Wegen erhaltenen entsprechenden Pseudonitrolen, so-

¹⁾ Als Dissertation gedruckt Berlin 1899.

²⁾ Diese Berichte 31, 452 [1898].