

Den Angaben von Wallach über das Cyanisopropylmethylketoxim (schöne Krystalle vom Schmp. 100°) möchten wir nur die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode (Raoult-Beckmann), welche zeigt, dass die Verbindung thatsächlich monomolekular ist, und die Beschreibung des Benzoylderivates anfügen.

0.4460 g Sbst. bewirkten beim Auflösen in 57.00 g Aethylenbromid eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.66°.

$C_8H_{10}N_2O$. Ber. Mol.-Gew. 126. Gef. Mol.-Gew. 140.

Benzoylderivat des Cyanisopropyl-methyl-ketoxims,
 $NC.C(CH_3)_2.C(CH_3):N.O.CO C_6H_5$.

Die Benzoylirung gelingt leicht nach der Methode von Schotten-Baumann. Man schüttelt das Oxim in ätherischer Lösung mit Benzoylchlorid und 3-procentiger Kalilauge. Beim Eindunsten der über Natriumsulfat getrockneten Aetherlösung hinterbleibt das Benzoylderivat als Oel, das bald erstarrt.

Durch Umkrystallisiren aus Ligroin (Sdp. über 80°) wird es in weissen Prismen vom Schmp. 64° erhalten.

0.2840 g Sbst.: 30.9 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{13}H_{14}N_2O_2$. Ber. N 12.07. Gef. N 12.17.

Stuttgart. Technische Hochschule und Oeffentlich-Chem. Laboratorium von Dr. Hundeshagen und Dr. Philip.

615. Julius Schmidt: Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylennitroschlorid (2-Chlor-3-nitroso-3-methylbutan.).

[Zum Theil mitbearbeitet von P. C. Austin.]

(Eingeg. am 21. October 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Beim Trimethyläthylennitroschlorid treten ähnliche Erscheinungen von Polymerie und Desmotropie auf, wie ich sie beim Trimethyläthylennitrosit und Trimethyläthylennitrosat nachgewiesen habe¹⁾.

Durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf ein Gemisch von Trimethyläthylen und Amylnitrit lässt sich leicht eine weisse, bei 74—75° schmelzende Verbindung gewinnen, die dimolekulare Modification des Trimethyläthylennitroschlorids, welche ich in der Folge als »Bis-Trimethyläthylennitroschlorid« bezeichne.

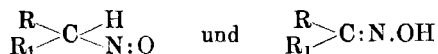
Dieselbe geht beim Erwärmen auf den Schmelzpunkt, sowie beim Erwärmen ihrer (bei niedriger Temperatur farblosen) Lösungen mehr

¹⁾ Diese Berichte 35, 2323, 2336 [1902].

Belege für die Richtigkeit obiger Formel des Oxims (Isonitrosochlorids) und auch für diejenige seines Generators, des Nitrosochlorids, sind aus dem experimentellen Theil der Abhandlung ersichtlich, und es ist anzunehmen, dass im Trimethyläthylennitrosochlorid wiederum ein Repräsentant der echten, aliphatischen, secundären Nitrosoverbindungen¹⁾ vorliegt, der sich allerdings ausserordentlich leicht polymerisirt.

Einstweilen sei hervorgehoben, dass Trimethyläthylen-Nitrosochlorid und -Isonitrosochlorid (Oxim) ausser physikalischen die gleichen charakteristischen, chemischen Unterschiede zeigen, wie Trimethyläthylen-Nitrosit und -Isonitrosit: Das Nitrosochlorid reagirt nicht mit Phenylcyanat oder Benzoylchlorid und spaltet beim Behandeln mit Säuren kein Hydroxylamin ab. Die isomere Verbindung verbindet sich mit Phenylcyanat und Benzoylchlorid, den bekannten Reagentien auf Hydroxylgruppen und spaltet beim Behandeln mit Säuren Hydroxylamin ab.

Wir haben hier also ein weiteres Beispiel für jene Desmotropieerscheinung bei aliphatischen Nitrosoverbindungen, die durch die Formeln



zum Ausdruck gebracht wird²⁾.

Während das Trimethyläthylennitrosit durch Behandeln mit Alkalien zum Isonitrosit isomerisirt wurde, ist in diesem Falle die Nitrosoverbindung durch Erwärmen auf den Schmelzpunkt (Schmelzen) in die Isonitrosoverbindung umgelagert worden. Also die beiden Methoden, welche dazu dienen, die echten Ketone mit der Gruppe $\text{R.CH}_2.\text{C}:\text{O}$ in die Enole mit der Gruppe $\text{R.CH}:\text{C.OH}$ überzuführen — ich erinnere nur an den Diacetbernsteinsäureester³⁾ —, sind auch verwendbar, um die echten Nitrosokörper $\text{R.CH.N}:\text{O}$ in die Isonitrosokörper R.C:N.OH zu verwandeln. Die Analogie in vielen Eigenschaften der Isomerenpaare Keto- und Enol-Form einerseits,

¹⁾ Vor Kurzem hat Piloty (diese Berichte 35, 3113 [1902]) Mittheilungen über das Monochlornitrosoäthan gemacht. Nachdem diese Verbindung bereits 1899 in der Dissertation von Piloty's Schüler H. Steinbock beschrieben wurde, kann sie als der erste Repräsentant secundärer aliphatischer Nitrosoverbindungen gelten.

²⁾ Auch beim Monochlornitrosoäthan wurde diese Desmotropieerscheinung $\text{CH}_3.\text{CHCl.NO} \longrightarrow \text{CH}_3.\text{CCl:N.OH}$ beobachtet. Piloty und Steinbock, diese Berichte 35, 3114 [1902].

Ueber Pinolbisnitrosochlorid und Pinolisonitrosochlorid vergl. man Ann. d. Chem. 306, 280 [1899] und die vorhergehende Abhandlung.

³⁾ L. Knorr, Ann. d. Chem. 306, 332 [1898].

Nitroso- und Isonitroso-Verbindung andererseits wird also noch ergänzt durch Analogie in den Umwandlungen.

Aber bei dieser Umwandlung durch Schmelzen besteht in beiden Fällen doch auch ein wesentlicher Unterschied. Die flüssigen, also die geschmolzenen Keto- und Enol-Formen sind im Allgemeinen als allelotrope Gemische der desmotropen Isomeren anzusehen. So z. B. stellt bekanntlich der Diacetbernsteinsäureester, der bei niedrigen Temperaturen in desmotropen und stereoisomeren Formen aufzutreten vermag, bei Temperaturen oberhalb 90° (Schmelzpunkt des β -Esters) ein im dynamischen Gleichgewicht befindliches Gemisch der desmotropen Isomeren dar, welches man sich also im Zustande beständiger wechselseitiger Umlagerung $\text{Enol} \rightleftharpoons \text{Keto}$ vorstellen muss. Dahingegen bewirkt die relative Unbeständigkeit der echten Nitrosoverbindung im Schmelzfluss eine einseitige Umlagerung derselben in die Isonitrosoverbindung; die Menge des einen Isomeren im Gleichgewichte tritt hier so sehr zurück, dass es praktisch vernachlässigt werden muss¹⁾.

Da aber diejenige Form, die im Gleichgewicht verschwindet, eine sehr grosse Umwandlungsgeschwindigkeit besitzen muss, so trifft die früher²⁾ von mir hervorgehobene Stabilität der beiden Gruppierungen CH.NO und C:N.OH nur für niedrige Temperaturen zu. Bei höherer Temperatur hingegen ist die Gruppierung CH.NO im Verhältniss zur Gruppierung C:N.OH sehr unbeständig, und man kann für diese Temperaturen die erstere als labil, die letztere als stabil bezeichnen. Die Annahme von Hantzsch³⁾, dass mit dem Zurücktreten des Kohlenstoffs in dem isomeriebildenden Atomcomplex die Structurisomerie selbst zurücktritt, d. h. noch labiler wird, hat also auch für diese Verbindungen, wenigstens bei höherer Temperatur, Gültigkeit⁴⁾.

Darstellung⁵⁾ und Eigenschaften des Bis-Trimethyläthylennitrosochlorids.

In ein gut gekühltes Gemisch von 22 ccm = 14 g Trimethyläthylen⁶⁾ und 20 ccm Amylnitrit trägt man langsam und unter häufigem

¹⁾ Man kann diese Behauptung mit um so mehr Berechtigung aufstellen, als selbst geringe Mengen der echten Nitrosoverbindung sich leicht erkennen lassen würden durch die blaue Färbung, die sie der Schmelze ertheilen würden.

²⁾ Diese Berichte 35, 2326 [1902]. ³⁾ Diese Berichte 29, 2267 [1896].

⁴⁾ Ganz ähnliche Verhältnisse liegen beim Monochlornitrosoäthan vor. Man vergl. Piloty und Steinbock, diese Berichte 35, 3114 [1902].

⁵⁾ Vergl. Wallach, Ann. d. Chem. 245, 246 [1888]. Wie ich mich überzeugt habe, bietet es keinen Vortheil, die Methode, welche Thiele zur Ueberführung von Tetramethyläthylen in das Nitrosochlorid angewandt hat (diese Berichte 27, 454 [1894]), hier zu benutzen.

⁶⁾ Man kann auch das billigere Amylen verwenden.

Umschütteln 20 ccm eiskalte, rauchende Salzsäure ein. Die Flüssigkeit färbt sich sofort blau und erstarrt ganz allmählich zu einem weissen Krystallbrei. Der Vorgang ist so zu deuten, dass zunächst die blaue monomolekulare Verbindung gebildet wird¹⁾, die sich langsam polymerisirt. Die scharf abgesogenen Krystalle²⁾ werden mit Wasser, dann mit eiskaltem Alkohol, bis sie nicht mehr nach Amylnitrit riechen, gewaschen und auf Thon getrocknet. Ausbeute 4—7 g. Man erhält so die Verbindung in glänzend weissen Prismen, die bei 74—75° zu einer blaugrünen Flüssigkeit schmelzen³⁾ und sogleich analyserein sind.

0.1460 g Sbst.: 0.2358 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.2500 g Sbst.: 0.2647 g AgCl. — 0.1360 g Sbst.: 12.4 ccm N (20°, 742 mm).

C₅H₁₀ONCl. Ber. C 44.28, H 7.33, N 10.33, Cl 26.20.
Gef. » 44.05, » 7.33, » 10.18, » 26.19.

Die in Ligroin, Methyl- und Aethyl-Alkohol schwer lösliche Verbindung löst sich leicht in Aether, Aceton, Chloroform, Essigester, Aethylenbromid, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur farblos (höchstens zeigen sie einen schwachen Stich in's Grüne) und nehmen beim Erwärmen von ca. 35° ab eine blaugrüne Farbe an, die mit fortschreitender Temperatur erheblich dunkler wird. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur werden die Lösungen wieder farblos oder fast farblos. Die Verhältnisse liegen also hier genau so, wie ich sie beim Trimethyläthylennitrosat gefunden und eingehend discutirt habe⁴⁾, und ähnlich, wie sie Wallach beim Pinolnitrosochlorid⁵⁾ constatirt hat: Das feste weisse Trimethyläthylennitrosochlorid ist bimolekular, erleidet jedoch in Lösungen von ca. 35° ab theilweise Dissociation, die mit steigender Temperatur schnell fortschreitet und beim Abkühlen der Lösungen wieder aufgehoben wird.

Wie in den früheren Fällen, liess sich dies auch hier durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode (Raoult-Beckmann) exact nachweisen.

¹⁾ Das mit Aether gesammelte Trimethyläthylennitrosochlorid wird beim Eindunsten der mit Wasser gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten Aetherlösung als blaues Oel erhalten, das jedoch von beigemengtem Amylnitrit nicht befreit werden kann.

²⁾ Aus der blau gefärbten Mutterlauge scheiden sich zufolge fortschreitender Polymerisation nach mehrstündigem Stehen noch geringe Mengen der Krystalle ab.

³⁾ Wallach giebt an, dass die Verbindung bei 72—73° schmilzt.

⁴⁾ Man vergl. diese Berichte 35, 2340 [1902].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 306, 278 [1899].

0.5840 g Sbst. ergaben in 42.10 g Aethylenbromid (Lösung farblos) 0.60^o Dp. — 0.4830 g Sbst. ergaben in 20.60 g Benzol (Lösung fast farblos mit Stich in's Grün) 0.45^o Dp.

Mol.-Gew. M_2 . Ber. 271. Gef. 272.8, 260.5.

Der Gefrierpunkt der Lösungen ändert sich nicht, wenn sie erwärmt (Blaufärbung) und dann wieder abgekühlt werden.

0.4535 g Sbst. ergaben in 23.2 g Naphtalin (Lösung intensiv blau-grün) 0.64^o Dp.

Mol.-Gew. Ber. M_1 135.5, M_2 271. Gef. 210.

Das Naphtalin war nur wenige Grade über seinen Schmelzpunkt erwärmt und die Ablesung erfolgte möglichst rasch, so lange die Lösung, die zufolge Isomerisation alsbald gelb wird, noch blaugrün war. Die Dissociation in Naphtalinlösung ist also nur eine theilweise.

Das Bis-Trimethyläthylennitrosochlorid giebt im Gegensatz zum Tetramethyläthylennitrosochlorid ¹⁾ die Liebermann'sche Nitroso-reaction in ausgezeichneter Weise: Man erhält beim Erwärmen der weissen Krystalle mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure eine tiefrothe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser hellroth und nach dem Uebersättigen mit Alkali blau wird.

Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung gelöst. Die farblose Lösung färbt sich beim Erwärmen unter lebhafter Gasentwicklung dunkel. Nach dem Verdünnen der dunklen Lösung mit Wasser entsteht eine dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Uebersättigen mit Alkali hellbraun wird.

Wie zu erwarten war, entspricht das Bis-Trimethyläthylennitrosochlorid bezüglich seiner Umsetzungsfähigkeit vollkommen dem Bis-Trimethyläthylennitrosat. Schon Wallach hob hervor, dass sich die ganze Reihe von Reactionen, welche er für das Nitrosat beschrieb, auch mit dem Chlorid verwirklichen lässt²⁾. Ich fand dies auch bezüglich des Verhaltens der Verbindung gegen Natriummethylat bestätigt: Das Chlorid liefert beim Behandeln mit Natriummethylat nach vorangegangener Dissociation und Isomerisation unter Austausch von Chlor gegen Methoxyl das Methoxyisopropylmethylketoxim³⁾ vom Schmp. 92—93^o.

Trimethyläthylennitrosochlorid, $C_5H_{10}NOCl$.

Die Verbindung entsteht, wie vorstehend geschildert, als primäres Product bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf das Gemisch von Trimethyläthylen und Amylnitrit und kann bei raschem Arbeiten — allerdings nicht in reinem Zustande — auch isolirt werden.

Die blaugrüne Flüssigkeit wird ausgeäthert, die Aetherlösung wiederholt mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und bei mässiger Wassertemperatur eingedunstet. Das zurückbleibende blaugrüne Oel enthält noch

¹⁾ Thiele, diese Berichte 27, 456 [1894]. ²⁾ Ann. d. Chem. 245, 246 [1888].

³⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

Amylnitrit. Es kann auf keine Weise gereinigt, also auch nicht zu analytischen Bestimmungen verwendet werden. Die Annahme, es bestehe der Hauptsache nach aus Trimethyläthylennitrosochlorid, wird aber dadurch gerechtfertigt, dass es sich allmählich zum Bis-Nitrosochlorid polymerisirt.

Im reinen Zustande kann die Verbindung erhalten werden entweder durch kurzes Erwärmen der bimolekularen Verbindung auf 75^o oder am besten durch Erhitzen derselben mit Aether.

Die Lösung von 3 g Bis-Trimethyläthylennitrosochlorid in 50 ccm Aether wird 20—30 Minuten am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Nitrosochlorid als blaugrüne Flüssigkeit, die im Vacuum von den letzten Mengen Aether zu befreien ist, dabei aber schon wieder polymerisirt wird. Die Polymerisation schreitet so rasch fort, dass dasselbe bereits nach einigen Minuten zu einer rein weissen Krystallmasse (Schmp. 74—75^o) erstarrt ist.

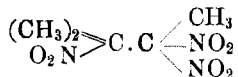
Aus Jodkaliumlösung scheidet das Nitrosochlorid in der Wärme Jod aus.

Bei der Reduction des Trimethyläthylennitrosochlorids mit Zinkstaub und heisser Essigsäure konnten, ausser Ammoniak, keine basischen Producte isolirt werden. Es wird also dabei die Gruppe NO abgespalten, was bei der leichten Zersetzlichkeit des Nitrosochlorids nicht überraschend ist; vielmehr kann man annehmen, dass der Zerfall des Moleküls schon eintritt, bevor überhaupt der Wasserstoff zur Wirkung gelangt.

Die Bemühungen, das Trimethyläthylennitrosochlorid durch Chromsäure und Eisessig zur Nitroverbindung zu oxydiren, waren vergebens; es tritt dabei, wie die lebhaft Gasentwicklung anzeigt, weitgehende Zersetzung ein.

Einwirkung von concentrirter Salpetersäure¹⁾ auf Trimethyläthylennitrosochlorid (2-Methyl-2.3.3-trinitrobutan?).

Bei dieser Reaction wird die Nitroso- zur Nitro-Gruppe oxydirt, und gleichzeitig treten unter Verdrängung von Chlor und von Wasserstoff zwei Nitrogruppen in das Molekül ein. Der resultirenden Verbindung $C_5H_9O_6N_3$ ist höchst wahrscheinlich die Constitutionsformel



zuzuschreiben.

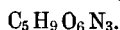
Je 3 g des Bis-Trimethyläthylennitrosochlorids werden mit 15 ccm concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.42) am Rückflusskühler gekocht. Die Substanz schmilzt zunächst zum blauen, monomolekularen Nitrosochlorid, dann tritt unter stürmischer Entwicklung rothbrauner Gase lebhaft Reaction

¹⁾ Man vergl. O. Piloty, diese Berichtä 35, 3107 [1902]; H. Biltz, ebenda 1258.

ein. Nach Beendigung derselben wird mit Wasser verdünnt, wobei sich das Reactionsproduct sogleich in weissen Krystallen abscheidet. Es wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält es dann in weissen, schmalen Prismen, die häufig zu farnkrautartigen Gebilden zusammengelagert sind. Sie schmelzen unter vorhergehendem Erweichen bei ca. 203° unter lebhafter Entwicklung nitrosor Gase.

0.1982 g Sbst.: 34.1 ccm N (11.5° , 743 mm). — 0.1800 g Sbst.: 32.0 ccm N (14° , 737 mm). — 0.1612 g Sbst.: 0.1726 g CO_2 , 0.0666 g H_2O . — 0.1655 g Sbst.: 0.1769 g CO_2 , 0.0657 g H_2O . — 0.3778 g gaben in 46.35 g Aethylenbromid 0.45° Dp.



Ber. C	28.98,	H	4.35,	N	20.29,	Mol.-Gew.	207.
Gef. »	29.20, 28.92,	»	4.50, 4.39,	»	20.01, 20.28,	»	214.

Die Verbindung, die von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird und die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht giebt, zeichnet sich durch grosse Beständigkeit gegen concentrirte Säuren und Alkalien aus. Man kann sie in concentrirter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur lösen und aus dieser Lösung durch Abkühlen oder durch Verdünnen mit Wasser in grosser Reinheit wieder zur Abscheidung bringen.

Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge oder beim kurzen Erwärmen mit concentrirter Kalilauge (1 : 1) auf dem Wasserbade wird sie nicht verändert.

Dieses Verhalten beweist, dass die Verbindung keine Nitrit- oder N_2O_3 -Gruppe enthält. Somit bleibt für dieselbe nur obige Constitutionsformel übrig, die indess noch durch weitere Versuche gestützt werden soll.

Isomerisation des Trimethyläthylennitrosochlorids zum Trimethyläthylenisonitrosochlorid (Chlorisopropyl-methylketoxim).

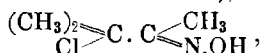
Die Isomerisation erfolgt glatt beim Erwärmen. Man geht vom Bis-Trimethyläthylennitrosochlorid aus und verfährt am zweckmässigsten folgendermaassen:

Je 2 g vollkommen reines und trocknes, weisses Bis-Trimethyläthylennitrosochlorid werden im dünnwandigen engen Reagirglas im Wasserbade allmählich auf genau 75° (Temperatur im Bade gemessen) erwärmt. Die blaue Schmelze wird unter fleissigem Durchrühren so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis sie durch grün hindurch hellgelb geworden ist, was gewöhnlich 25—30 Minuten (gerechnet von dem Augenblick an, in welchem das angewandte Nitrosochlorid sich vollkommen verflüssigt hatte) ohne Gasentwicklung der

Fall zu sein pflegt¹⁾. Die heftig zu Thränen reizende Schmelze erstarrt beim Abkühlen, die Krystalle werden zur Befreiung von wenig anhaftendem Oel zwischen kaltem Filtrirpapier oder auf Thon ganz kurze Zeit gepresst. Man krystallisirt sie um durch Auflösen in wenig warmem Ligroin²⁾ vom Sdp 40 - 50° und Abkühlen dieser Lösung in Kältemischung. Die Krystalle werden mit in Kältemischung gekühltem Ligroin (Sdp. bis 40°) gewaschen und rasch in den Vacuumexsiccator über Schwefelsäure gebracht.

Man erhält so das

Chlorisopropyl-methyl-ketoxim (Trimethyläthylen-isonitrosochlorid),



in weissen Prismen, die sich häufig zu langen Lamellen zusammenlagern. Sie schmelzen, von 45° ab erweichend, bei 49 - 50°. Die Schmelze wird bei ca. 90° wieder theilweise fest³⁾ und zersetzt sich dann gegen 130° unter Gasentwicklung.

0.1620 g Sbst.: 0.2618 g CO₂, 0.1109 g H₂O. — 0.1576 g Sbst.: 14.4 ccm N (20°, 738 mm). — 0.3300 g Sbst.: 0.3537 g AgCl. — 0.2804 g gaben in 46.90 g Aethylenbromid 0.49° Dp.

C₅H₁₀ONCl. Ber. C 44.28, H 7.38, N 10.33, Cl 26.20, Mol.-Gew. 135.5.
Gef. » 44.08, » 7.60, » 10.14, » 26.52, » 144.

Die Verbindung, die schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist, zerfliesst rasch beim Liegen an der Luft⁴⁾, hat einen stechenden Geruch, reizt sehr zu Thränen und zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht. Sie löst sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Sämmtliche Lösungen sind, auch in der Wärme, farblos. Von Wasser wird die Substanz mit stark saurer Reaction aufgenommen (Abspaltung von Salzsäure?). Silbernitrat fällt aus der wässrigen Lösung rasch Chlorsilber.

¹⁾ Für das Gelingen des Versuches ist es unbedingt nothwendig, dass die Temperatur 75° genau eingehalten und die Schmelze durch fleissiges Durchrühren vor jeder Ueberhitzung sorgfältig geschützt wird. Ein Ueberschreiten dieser Temperatur um nur wenige Grade rächt sich dadurch, dass unter lebhafter Gasentwicklung vollständige Zersetzung der Schmelze eintritt.

²⁾ Eine ganz geringe Menge einer nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei ca. 155° unter Gasentwicklung schmelzenden Substanz bleibt ungelöst. Sie ist nichts anderes als Hydroxylaminchlorhydrat.

³⁾ Möglicherweise ist dies auf eine Umlagerung des Oximes in das Stereoisomere zurückzuführen, auf das aber vorerst nicht gefahndet wurde.

⁴⁾ Wird deshalb zweckmässig in gut schliessenden Gefässen im mit Schwefelsäure beschickten Exsiccator aufbewahrt. Auch so hält sie sich nur einige Wochen unverändert und verflüssigt sich alsdann unter Zersetzung.

Mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung behandelt, liefert sie glatt unter Austausch von Chlor gegen Methoxyl das Methoxyisopropylmethylketoxim¹⁾ vom Schmp. 92°.

Durch Alkalihydroxyde wird sie schon in der Kälte unter vorübergehender Blaufärbung verändert. Die Umwandlungsproducte — stickstoffhaltige, amorphe Substanzen — konnten bisher nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden.

Wie beim Trimethyläthylenisonitrosit lässt sich auch hier die in obiger Formel angenommene Hydroxylgruppe gut mit Phenylcyanat und mit Benzoylchlorid nachweisen. Als vollgültiger Beweis für diese Formel dürfte die Spaltung der Verbindung in Keton und Hydroxylamin gelten.

Benzoylderivat des Chlorisopropyl-methyl-ketoxims,
 $\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Die Benzoylirung gelingt am besten nach der Methode von Claisen. Gleiche Gewichtsteile von Oxim, Benzoylchlorid und wasserfreiem Kaliumcarbonat werden in absolut-ätherischer Suspension mehrere Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Eindunsten der von Chlorkalium abfiltrirten Aetherlösung hinterbleibt das Benzoylderivat als Oel, das alsbald erstarrt.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in weissen Nadeln erhalten, die bei 53—54° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

0.3293 g Subst.: 16.8 ccm N (14.5°, 750 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. N 5.84. Gef. N 5.91.

Die Anwesenheit von Chlor in der Verbindung wurde nur qualitativ nachgewiesen.

Additionsproduct von Phenylcyanat an Chlorisopropyl-
 methyl-ketoxim, $\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Aequimolekulare Mengen Oxim und Phenylcyanat werden in absolut-ätherischer Lösung mit einander gemischt. Wenn der Geruch nach Phenylcyanat verschwunden ist (1—2 Tage), wird der Aether abdestillirt. Das Additionsproduct hinterbleibt als Oel, das bald zu einer harten Masse erstarrt.

Es krystallisirt aus Alkohol in weissen, sternförmig gruppirten, glänzenden Prismen vom Schmp. 109°.

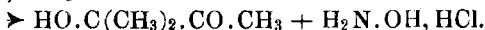
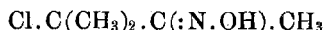
0.2372 g Subst.: 22.8 ccm N (18°, 741 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. N 10.59. Gef. N 10.82.

¹⁾ Man vergleiche die vorhergehende Mittheilung.

Spaltung des Chlorisopropyl-methyl-ketoxims mit
rauchender Salzsäure.

Die Spaltung erfolgt unter gleichzeitigem Austausch von Chlor gegen Hydroxyl, sodass als Endproducte Oxyisopropylmethylketon und Hydroxylaminchlorhydrat entstehen, entsprechend dem Schema:



1.10 g des Oxims wurden mit 10 ccm rauchender Salzsäure 10 Minuten am Rückflusskühler erhitzt; die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf destillirt.

Das Ketol wurde aus dem Destillat in gleicher Weise, wie in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben ist, durch Aussalzen mit Kaliumcarbonat und Sammeln mit Aether isolirt. Mit Semicarbazidchlorhydrat und etwas Natronlauge versetzt, lieferte es ein Semicarbazon, das im Schmelzpunkt (165°) und allen sonstigen Eigenschaften übereinstimmte mit dem in der voranstehenden Abhandlung auf S. 3725 beschriebenen Semicarbazon des Oxyisopropylmethylketons.

Der Destillationsrückstand wurde in einer tarirten Platinschale zur Trockne verdampft. Es resultirten 0.600 g Hydroxylaminchlorhydrat, während die Theorie 0.564 g desselben fordert.

Stuttgart, Technische Hochschule.

616. Julius Schmidt: Ueber Trimethyläthylennitrosit. —
Erwiderung an Hrn. A. Hantzsch.

(Eingeg. am 20. October 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels).

In einer Notiz: »Bemerkung zur Desmotropie des Trimethyläthylen-Nitrosits« theilt Hr. Hantzsch¹⁾ mit, dass »schwerwiegende Bedenken gegen die von mir aufgestellte Structurformel des Trimethyläthylennitrosits und damit gegen die Deutung der hier aufgefundenen Isomerieerscheinung nicht unterdrückt werden können«. Ich erwidere gegen die erhobenen Einwände Folgendes:

1. O. Piloty²⁾ hat inzwischen zufolge der Entdeckung des Monochlornitrosoäthans selbst darauf aufmerksam gemacht, dass der V. Meyer'sche, von ihm häufig bestätigte Satz — »überall da, wo man die Gruppe CH.NO erwarten sollte, entsteht die Gruppe C:N.OH« — nicht mehr haltbar ist, oder wenigstens einer Ergänzung bedarf. Die Vertheidigung dieses Satzes durch Hrn. Hantzsch ist damit gegenstandslos geworden.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2978 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 3103 [1902].