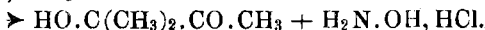
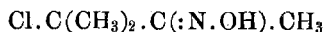


Spaltung des Chlorisopropyl-methyl-ketoxims mit
rauchender Salzsäure.

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].

2. Ein weiteres Argument gegen die von mir aufgestellte Formel soll darin liegen, dass sie nicht im Einklang steht mit der Annahme von Hrn. Hantzsch: »mit dem Zurücktreten des Kohlenstoffs in dem isomeriebildenden Atomcomplexe tritt auch die Structurisomerie selbst zurück.« Es war durchaus nicht meine Absicht und es liegt mir auch heute noch ferne, ein Urtheil darüber zu fällen, in wie weit diese von Hrn. Hantzsch in vielen Fällen bestätigt gefundene Annahme allgemeine Gültigkeit hat. Aber es sei mir doch gestattet, auf die Abhandlung von J. Thiele¹⁾: »Zur Constitution des Nitramids« hinzuweisen. Aus ihr geht deutlich hervor, dass diese Annahme von Hantzsch keineswegs von allen Fachgenossen als eine Regel betrachtet wird, welche keine Ausnahme zulässt. Auch aus der bereits citirten Abhandlung von Piloty über Monochlornitrosoäthan ist solches zu entnehmen. Es liegt also kein Grund vor, die Meinung von Hrn. Hantzsch den von mir experimentell festgestellten Thatsachen aufzuzwingen.

Aber mit Vergnügen constatire ich eine theilweise Uebereinstimmung mit dem Satze von Hantzsch, welcher sich für das Trimethyläthylennitrosit aus der Untersuchung über Trimethyläthylennitrosochlorid²⁾ ableiten lässt. Man wird annehmen dürfen, dass Trimethyläthylennitrosit, welches nach meiner Formulirung bei gewöhnlicher Temperatur ein wohl gesondertes Structurisomeres des Trimethyläthylennitrosits darstellt, bei höherer Temperatur unbeständig ist und sich in das Isonitrosit umlagert³⁾.

3. Einen stichhaltigen Einwand gegen meine Ansicht glaubt Hr. Hantzsch aus meinen eigenen Beobachtungen ableiten zu können. Er betrifft die Thatsache, dass Trimethyläthylennitrosit, mit Zinkstaub und Essigsäure (überhaupt mit Reductionsmitteln in saurer Lösung) behandelt, keine Amidoverbindung, sondern nur Ammoniak liefert, also die Gruppen NO_2 und NO glatt abspaltet. Meines Erachtens ist dieses Verhalten bei der geringen Beständigkeit, welche die Verbindung im Allgemeinen zeigt, nicht auffallend: Das Molekül zerfällt, bevor der Wasserstoff zur Wirkung kommt⁴⁾. Uebrigens fehlt es in der Literatur nicht einmal an Beispielen dafür, dass Verbindungen mit der Gruppe $\text{C} \cdot \text{NO}_2$ bezw. $\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{N}:\text{O} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ bei der Reduction

¹⁾ Ann. d. Chem 296, 100 [1897].

²⁾ Man vergl. die voranstehende Abhandlung.

³⁾ Versuche zur experimentellen Bestätigung dieser Annahme werden sehr erschwert durch die leichte Zersetzlichkeit des Trimethyläthylennitrosits bei höherer Temperatur.

⁴⁾ Von diesem Gesichtspunkte aus werde ich nunmehr die Verbindung gelinderen Reductionsverfahren unterwerfen.

mit Zinkstaub und Essigsäure nur oder hauptsächlich Ammoniak liefern. So z. B. ist dies von Keppler und V. Meyer¹⁾ festgestellt am 1.3-Dinitropropan. Giacomo Ponzio²⁾ hat aus primären Dinitrokohlenwasserstoffen $R.CH(NO_2)_2$ durch saure Reduktionsmittel nur Ammoniak, durch Reduction in neutraler Lösung Ammoniak neben Aminbasen erhalten. Und endlich spalten auch die Pseudonitrole, für die jetzt mit Sicherheit die Nitroso-Formel anzunehmen ist, bei der Reduction Ammoniak ab. Selbst wenn dies alles nicht zu würdigen wäre, muss zugegeben werden, dass der Einwand von Hrn. Hantzsch mindestens verfrüht ist, da man über das Verhalten secundärer aliphatischer Nitrosoverbindungen bei der Reduction noch gar nichts weiss. Von vornherein anzunehmen, dieselben müssten sich wie aromatische Nitrosokörper verhalten, ist nicht zulässig.

Der Vorwurf, ich hätte die Nitrosogruppe »stillschweigend« in der Verbindung angenommen, kann nicht mit Recht gegen mich erhoben werden. Bei der Deutung meiner Versuchsergebnisse habe ich Formelbilder wie das von Hantzsch auf S. 2979 angeführte sehr wohl in Erwägung gezogen. Derartige Ring-Formeln für Nitrosite sind auch garnicht neu, und ich habe die Bekanntschaft mit denselben bei früheren Untersuchungen erwiesen³⁾. Aber sie tragen den gesamten Eigenschaften der Verbindung und ihren Umwandlungen, die — meiner Abhandlung ist das mühelos zu entnehmen — diejenigen aliphatischer Nitrosokörper sind, so wenig Rechnung, dass mir deren öffentliche Discussion auch heute noch überflüssig erscheint. Ich erachte es auch nicht als meine Aufgabe, dieselben durch besondere Versuche zu widerlegen, nachdem Hr. Hantzsch auf S. 2980 selbst bemerkt: »Dass die eben angeführte Strukturformel dem blauen Additionsproduct von Trimethyläthylen und Stickstofftrioxyd wirklich zukommt, soll damit nicht gesagt sein«.

Um die Unzulässigkeit derartiger Formulierungen des Weiteren darzuthun, verweise ich noch auf die voranstehende Abhandlung. Das Trimethyläthylennitrosochlorid zeigt Zug um Zug das Verhalten des Nitrosits, ist also sicherlich diesem analog constituirt. Es können aber für das Nitrosochlorid derartige Formeln überhaupt nicht in Betracht kommen.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1709 [1892].

²⁾ Chem. Centralblatt 1901, II, 1907; Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 197 [1902]; man vergl. auch R. Scholl, Journ. für prakt. Chem. [2] 66, 206.

³⁾ Diese Berichte 33, 544 [1900]; 34, 624 [1901]. Die Nitrosite, für welche derartige Formeln in Frage kommen können, sind vom Trimethyläthylennitrosit in allen Eigenschaften verschieden und zeigen nicht die geringste Aehnlichkeit mit Nitrosoverbindungen. Ich erwähne als Beispiele: α -Styrolnitrosit (Angeli, Gazz. chim. 23, II, 124; Sommer, diese Berichte 28, 1328 [1895]; Stilbennitrosit (J. Schmidt, diese Berichte 34, 623 [1901].

4. Hr. Hantzsch findet es schliesslich »voraussetzungsloser«, dem Trimethyläthylennitrosit überhaupt keine Structurformel in dem üblichen Sinne beizulegen, sondern dasselbe als eine rein additionelle Verbindung zwischen dem Aethylenkörper und dem Stickstofftrioxyd nach Art der Hydrate anzusehen. Gegen diese Auffassung lassen sich allerdings vorerst experimentelle Thatsachen nicht in's Feld führen. Denn es wäre möglich — Hr. Hantzsch machte mich brieflich darauf aufmerksam —, dass bei allen chemischen Eingriffen das Anlagerungsproduct primär in die Nitrosoverbindung übergeht, sodass schliesslich nur die Eigenschaften von dieser in die Erscheinung treten. Aber ich halte es nicht für nothwendig, eine derartige Annahme zu übertragen auf eine Substanz, die sich zufolge aller ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens zwanglos in eine wohlcharakterisirte Klasse chemischer Verbindungen — Nitrosoverbindungen — einreihen lässt.

Nach alledem scheint mir zur Zeit kein Grund vorzuliegen, die Formel $(\text{CH}_3)_2 \text{C} = \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{N} : \text{O} \end{matrix}$ für das Trimethyläthylennitrosit zu verlassen und dafür eine andere Structurformel oder eine »Coordinationsformel« anzunehmen, für welche experimentelle Gründe bisher nicht beigebracht sind. Ich bin damit, soweit sich aus den seitherigen Publicationen erkennen lässt, ja auch in Uebereinstimmung mit anderen Fachgenossen, zum Beispiel mit Wallach, der sich jahrelang mit den Nitrositen, Nitrosaten und Nitrosochloriden experimentell beschäftigt hat.

Stuttgart, Technische Hochschule.

617. R. J. Meyer und M. Koss: Die Jodometrie des Cerdioxyds und der Didymoxyde.

(Eingegangen am 27. October 1902.)

Die interessante Mittheilung von Robert Marc: »Ueber den Einfluss eines Cergehaltes im didym- und praseodym-haltigen Lanthan«¹⁾ veranlasst uns, eine Reihe von Versuchen zu veröffentlichen, die ursprünglich zu dem Zwecke unternommen wurden, um festzustellen, inwieweit die jodometrische Methode zur Bestimmung des Cers allein und in seinen Mischungen oder Verbindungen mit Didym verwendbar sei. Diese Versuche, welche vor der Veröffentlichung von Marc beendet waren, berühren sich natürlich vielfach mit denen von

¹⁾ Diese Berichte 35, 2370 [1902].