

Wir werden deshalb bei unseren weiteren Versuchen zu elektrodenlosen Röhren mit Außenbelegung übergehen und in Kürze darüber berichten.

9. Zusammenfassung.

1) Es wurde eine Versuchsanordnung geschaffen, welche gestattet, bei Luftabschluß Funken- und Lichtbögen zwischen Metallelektroden in flüssigem Argon zu erzeugen und die entstandenen Produkte zu isolieren.

2) Als neu und sicher wurde nachgewiesen die Bildung von Stickstoffcadmium.

3) Der Stickstoff des Cadmiumnitrids liefert mit Säuren Ammoniumsalze, beim Glühen im Vakuum entweicht er als N_2 .

4) Die Gase, die durch Glühen im Vakuum erhalten sind, liefern in Aluminium-Elektrodenröhren erst das Stickstoff-, später nach Selbstvakuumierung das Argonspektrum. Argonlinien wurden sofort erhalten, wenn die Substanz unter chemischer Bindung des Stickstoffs mit Phosphorsäure aufgeschlossen wurde.

5) Das Verhalten der Spektralröhren mit Aluminium-Elektroden erschwert eine Entscheidung über die Herkunft des Argons.

6) Wir nehmen vorerst an, daß das Argon nur adsorbiert war, und werden die Versuche mit verbesserten Apparaten und elektrodenlosen Spektralröhren fortsetzen.

Berlin, im Juli 1908.

596. Arnold Reissert: Über einige Oxime der *o*-Nitrotoluolreihe und ihre Umwandlungen.

(Eingegangen am 24. Oktober 1908.)

Durch die Arbeiten von V. Meyer und seinen Schülern¹⁾ ist es bekannt geworden, daß gewisse Oxime der aromatischen Reihe mit bemerkenswerter Leichtigkeit in Säurenitrile übergehen.

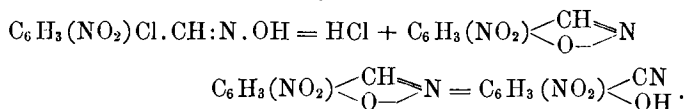
So erhält man beim Kochen des Oxims der *o*-Brombenzoylameisensäure mit starker Natronlauge nach Russanow Salicylsäure, deren Entstehung wahrscheinlich auf die intermediäre Bildung von Salicylsäurenitril zurückzuführen ist. Dieses Nitril bildet sich tatsächlich, wenn man das Oxim der *o*-Nitrobenzoylameisensäure mit Soda kocht. In beiden Fällen wird also der orthoständige Substituent (Brom bzw. Nitro) durch die Hydroxylgruppe ersetzt.

¹⁾ Russanow, diese Berichte **25**, 3297 [1892]; V. Meyer, diese Berichte **26**, 1250 [1893].

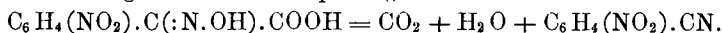
Kocht man dagegen das Oxim der *o*-Nitrobenzoylameisensäure mit Wasser, so bleibt die Nitrogruppe erhalten, und es entsteht glatt *o*-Nitrobenzonitril.

Ganz analog liegen die Verhältnisse beim *o*-Chlorbenzaldoxim, wenn man in dieses zuvor eine Nitrogruppe einführt, um die Haftenergie des Chloratoms zu verringern. Wird Nitro-*o*-chlorbenzaldoxim mit Natronlauge gekocht, so entsteht Nitrosalicylsäure, beim Kochen mit Soda dagegen deren Nitril.

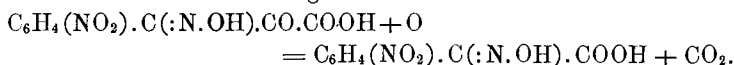
Insoweit bei diesen Umwandlungen ein Ersatz der orthoständigen Substituenten durch Hydroxyl stattfindet, führt V. Meyer die Reaktion auf die intermediäre Bildung eines Indoxazenkörpers von geringer Beständigkeit zurück. Er formuliert z. B. den Übergang des Nitrochlorbenzaldoxims in Nitrosalicylsäurenitril folgendermaßen:



Wo dagegen, wie beim Kochen des *o*-Nitrobenzoylameisensäureoxims mit Wasser, der Orthosubstituent erhalten bleibt, besteht die Reaktion lediglich in der Abspaltung von Kohlensäure und Wasser:



Das Oxim der *o*-Nitrobenzoylameisensäure wurde von mir¹⁾ als Zwischenprodukt beim Übergang des aus *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure und salpetriger Säure entstehenden Oxims der *o*-Nitrobenzoylglyoxylsäure in *o*-Nitrobenzonitril angenommen:



An diese Reaktion würde sich dann der durch die obige Gleichung dargestellte Übergang in Nitrobenzonitril anschließen. Die Oxydation des Glyoxylsäurerestes zum Ameisensäurerest sollte nach meiner Anschauung durch überschüssige salpetrige Säure bewirkt werden.

Neuere Untersuchungen über diese Reaktion haben gezeigt, daß man schon mit einem Molekül salpetriger Säure die *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure in *o*-Nitrobenzonitril überführen kann und zwar verläuft die Reaktion unter geeigneten Bedingungen unter quantitativer Abspaltung von Oxalsäure. Das zuerst entstehende *o*-Nitrobenzoylglyoxylsäureoxim zersetzt sich hier glatt in Oxalsäure und *o*-Nitrobenzonitril:

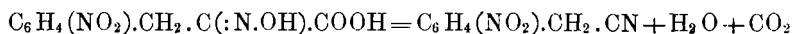
1. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{CH}_2.\text{CO}.\text{COOH} + \text{HNO}_2$
 $= \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{C}(:\text{N}.\text{OH}).\text{CO}.\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}.$
2. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{C}(:\text{N}.\text{OH}).\text{CO}.\text{COOH} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{CN} + (\text{COOH})_2.$

¹⁾ Reissert, diese Berichte **30**, 1033, 1039 [1897].

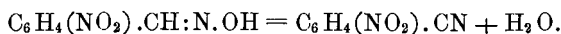
Während das Oxim der *o*-Nitrobenzoylglyoxylsäure so unbeständig ist, daß es zum Teil schon bei seiner Darstellung, die bei erhöhter Temperatur vorgenommen werden muß, den erwähnten Zerfall in Oxalsäure und Nitrobenzonitril erleidet, und daher nicht in Substanz hergestellt werden konnte, ist das Oxim der Nitrophenylbrenztraubensäure



aus der Säure mit Hydroxylamin glatt herstellbar. Diese Verbindung zeigt beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt eine ganz analoge Zersetzung wie ihr niederes Homologes, das Oxim der *o*-Nitrobenzoylameisensäure, indem sie in Wasser, Kohlensäure und *o*-Nitrobenzylcyanid zerfällt:



Bei den angeführten Oximen wird die außerordentliche Labilität des Moleküls offenbar durch den am gleichen Kohlenstoffatom wie die Oximgruppe haftenden negativen Komplex COOH bzw. CO.COOH hervorgerufen. Fehlt dieser, wie beim Oxim des *o*-Nitrobenzaldehyds, so wird das Molekül beständiger, aber doch nur insoweit, als ein Erhitzen mit Wasser oder die bloße Einwirkung von Wärme in Frage kommt; dagegen genügen schon geringe Mengen schwach alkalisch reagierender Substanzen wie Soda, Borax, Cyankalium, um bei Siedetemperatur des Wassers auch das *o*-Nitrobenzaldoxim in *o*-Nitrobenzonitril überzuführen:



Bei dieser Reaktion, welche ein mehrstündiges Kochen verlangt, wird stets ein Teil des entstandenen Nitrils zum Amid verseift, während die *o*-Nitrobenzoesäure selbst höchstens in Spuren entsteht.

Darstellung und Zersetzung des *o*-Nitrobenzoyl-glyoxylsäure- β -oxims, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{C}(\text{:N.OH}).\text{CO.COOH}$.

Es wurde bereits früher (l. c.) von mir festgestellt, daß salpetrige Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder doch nur in geringem Maße auf *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure einwirkt, daß dagegen bei Siedetemperatur *o*-Nitrobenzonitril neben Kohlensäure erhalten wird, wenn man überschüssige salpetrige Säure auf die Nitrosäure einwirken läßt.

Eine erneute Untersuchung dieser Reaktion zeigte, daß bei einer Temperatur von etwa 50—60° die Einwirkung der salpetrigen Säure sehr glatt verläuft, so daß mit einem Molekül derselben schon eine vollständige Oximierung der Nitrophenylbrenztraubensäure stattfindet. Das zuerst entstehende Reaktionsprodukt bleibt dabei in der Lösung, aber schon während der Reaktion beginnt die Ausscheidung des Nitrobenzo-

nitrils, dessen Bildung durch kurzes Erhitzen der Reaktionsmasse auf dem siedenden Wasserbad vollendet wird. Man verfährt zweckmäßig folgendermaßen:

10.5 g Nitrophenylbrenztraubensäure werden in der 10-fachen Menge Wasser heiß gelöst, 36 g 10-prozentige Salzsäure zugesetzt, auf ca. 60° abgekühlt und nun eine konzentrierte Lösung von 3.6 g Natriumnitrit durch einen Tropftrichter unter beständigem Schütteln langsam auf den Boden der Flüssigkeit fließen gelassen. Wird dabei das Gefäß geschlossen gehalten, so bemerkt man keine Druckzunahme. Bei genügend langsamem Zutropfen der Nitritlösung genügt die Abkühlung des über der Flüssigkeit stehenden Luftraums, um das beständige Zuließen der Nitritlösung zu ermöglichen. Erst gegen Ende der Operation muß der Stopfen gelüftet werden. Man bemerkt, daß die anfangs ölig ausgeschiedene Nitrosäure allmählich in Lösung geht, dann aber beginnt bald eine halb feste Masse sich auszuscheiden. Nach dem Zusatz der Nitritlösung wird auf dem siedenden Wasserbade so lange erwärmt, bis beim Umschwenken keine Trübung mehr entsteht. Die Hauptmenge des *o*-Nitrobenzonitrils scheidet sich dabei in hellgelben Nadelchen ab, der Rest kristallisiert beim Erkalten aus. Es wurden erhalten 6.7 g Nitrobenzonitril = 90% der Theorie. In der Mutterlauge des Nitrils wurde die Oxalsäure bestimmt. Erhalten 6.7 g Calciumoxalat, entsprechend 92% der Theorie.

Darstellung und Zersetzung des *o*-Nitrophenylbrenztraubensäureoxims, $C_6H_4(NO_2).CH_2.C(N.OH).COOH$.

Das Oxim der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure läßt sich leicht in quantitativer Ausbeute erhalten.

10.5 g Nitrophenylbrenztraubensäure werden in 50 g 10-prozentiger Natronlauge gelöst, eine konzentrierte Lösung von 3.5 g Hydroxylaminchlorhydrat zugesetzt und die Mischung stehen gelassen, bis die Färbung sich nicht weiter aufhellt. Die gelbrote, eventuell filtrierte Lösung scheidet beim Ansäuern das Oxim in weichen Nadelchen aus. Aus der Mutterlauge läßt sich ein geringer Rest derselben Substanz durch Äther-Extraktion gewinnen. Erhalten 10.9 g Oxim = 97% der Theorie.

Zur Reinigung löst man das rohe Oxim in verdünnter Sodalösung, schüttelt kalt mit Tierkohle durch, filtriert und fällt vorsichtig mit Salzsäure. Man erhält so fast farblose, weiche Nadelchen, welche bei 161° unter heftigem Aufschäumen und Zersetzung schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Äther, schwer in Benzol, Chloroform und Petroläther. Beim Kochen mit Wasser löst sie sich unter langsamer Kohlensäure-Entwicklung und Bildung von Nitrobenzylcyanid, was man an der auf Zusatz von Alkohol und Natronlauge eintretenden Blaufärbung leicht erkennt. Mineralsäuren spalten das Oxim in der Hitze unter Rückbildung von Nitrophenylbrenztraubensäure.

0.1187 g Sbst.: 0.2090 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — 0.1935 g Sbst.: 21 ccm N (11.2°, 729 mm).

C₉H₈N₂O₅. Ber. C 48.18, H 3.60, N 12.53.

Gef. » 48.01, » 3.71, » 12.37.

Die Überführung des Oxims in *o*-Nitro-benzylcyanid läßt sich sowohl durch Erhitzen für sich, als auch durch Kochen mit Wasser erreichen.

1. 5 g Oxim werden im Schwefelsäurebade auf 140—145° erhitzt, wobei langsames Schmelzen unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasser eintritt. Wenn alles geschmolzen ist, werden allmählich weitere Mengen des Oxims eingetragen. Schließlich wird die Temperatur kurze Zeit bis auf 160° gesteigert. Es wurden so aus 53 g Oxim 40.3 g Nitrobenzylcyanid erhalten, welches jedoch durch tiefgefärbte Nebenprodukte verunreinigt war. Es wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt.

2. 20 g Oxim werden mit 400 g Wasser am Rückflußkühler gekocht, bis die Lösung neutral reagiert (ca. 1 Std.). Dabei löst sich das Oxim zuerst klar auf, später trübt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung eines Öls, das beim Erkalten erstarrt. Daneben scheiden sich kleine, weiße, glänzende Kryställchen ab. Beide Produkte bestehen aus fast reinem Nitrobenzylcyanid. Die wäßrige Flüssigkeit gibt nach dem Zusatz von Säure an Äther ein Gemisch von unverändertem Oxim mit weiteren Mengen Nitrobenzylcyanid ab, die man durch Digerieren mit Soda und abermaliges Ausäthern von einander trennt. Erhalten 7.6 g Cyanid = 52 % der Theorie. Die ausgeätherte Reaktionsflüssigkeit wird mit Ammoniak neutralisiert und eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser gewaschen und wiederholt aus 96-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so in geringer Menge reines *o*-Nitrophenylacetamid vom Schmp. 160—161°.

Das *o*-Nitrobenzylcyanid zeigte den Schmelzpunkt 83—84° und gab mit alkoholischer Natronlauge prächtige blauviolette Färbung.

0.1497 g Sbst.: 0.3232 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.2290 g Sbst.: 33.5 ccm N (10.4°, 742 mm).

C₈H₆N₂O₂. Ber. C 59.21, H 3.73, N 17.32.

Gef. » 58.88, » 4.08, » 17.07.

Da das als Nebenprodukt gewonnene *o*-Nitrophenyl-acetamid nur in geringer Menge zur Verfügung stand und diese Verbindung bisher nicht bekannt ist¹⁾, wurde sie aus dem Äthylester der *o*-Nitrophenyllessigsäure durch Digestion mit alkoholischem Ammoniak in der Druckflasche bei 100° dargestellt. Hierbei war nach 11-stündigem Erhitzen noch die Hauptmenge des Esters unangegriffen. Er wurde nebst dem Alkohol im Wasserdampfströme abgetrieben, der Kolbenrückstand eingedampft und das zurückbleibende Amid aus Alkohol

¹⁾ vgl. Beilstein, Ergänzungsbd. II, 817.

umkrystallisiert. Es bildet kleine farblose Kryställchen vom Schmp. 160—161°. Eine Mischprobe mit dem aus dem Oxim der Nitrophenylbrenztraubensäure erhaltenen Amid ergab die Identität beider Produkte.

0.1915 g Sbst.: 0.3756 g CO₂, 0.0817 g H₂O. — 0.1164 g Sbst.: 15.2 ccm N (13.4°, 758 mm).

C₈H₈N₂O₃. Ber. C 53.29, H 4.47, N 15.59.
Gef. » 53.49, » 4.77, » 15.37.

Überführung des *o*-Nitro-benzaldoxims in *o*-Nitro-benzonitril und *o*-Nitro-benzamid.

1. Mit Cyankalium: 15 g *o*-Nitrobenzaldoxim, 150 g Wasser und 0.6 g Cyankalium werden 9 Stdn. lang am Rückflußkühler gekocht. Es entweichen beständig geringe Mengen Ammoniak. Beim Erkalten entsteht eine Krystallmasse, welche mit verdünnter Natronlauge in kleinen Portionen verrieben wird, bis die Lauge sich nicht mehr gelb färbt. Dadurch wird unverändertes Oxim in Lösung gebracht, während die zurückbleibende Substanz fast reines *o*-Nitrobenzonitril darstellt (Schmp 107—109°). Die tiefrote Reaktionsflüssigkeit wird mit der Natronlösung vereinigt, angesäuert und samt dem entstehenden Niederschlag ausgeäthert. Der Ätherrückstand, wieder mit Natronlauge verrieben, hinterläßt noch eine kleine Menge eines Gemisches von Nitril und Amid der Nitrobenzoesäure. Die Natronlösung gibt, mit Kohlensäure behandelt, das unveränderte Oxim zurück.

Durch Eindampfen der ausgeätherten und genau neutralisierten Reaktionsflüssigkeit endlich erhält man eine kleine Menge *o*-Nitrobenzamid. Im ganzen wurden gewonnen:

Nitril	9.8 g = 73 %	der Theorie
Amid	0.9 » = 6 » » »	
Nitril-Amid-Gemisch	0.4 » = 3 » » »	
Unverändertes Oxim	1.4 » = 9 » » »	

Der Rest war wahrscheinlich in *o*-Nitrobenzoesäure übergegangen.

Wendet man eine größere Menge Cyankalium an, so entsteht hauptsächlich *o*-Nitrobenzamid. 10 g Oxim, 100 g Wasser und 4.5 g Cyankalium liefern nach 9-stündigem Kochen 4 g direkt auskrystallisiertes *o*-Nitrobenzamid.

2. Mit Borax. 5 g Oxim, 100 g Wasser, 6 g Borax 6 Stdn. gekocht, ergaben 2.7 g eines Gemisches von Nitril und Amid.

3. Mit Soda. 5 g Oxim, 100 g Wasser, 0.1 g krystallisierter Soda 6 Stunden gekocht, ergaben neben 0.8 g unveränderten Oxims 1.6 g Nitril (Schmp. 105—106°).

Wendet man mehr Soda an und kocht länger, so entsteht fast nur *o*-Nitrobenzamid. Ein Versuch, bei welchem 20 g Oxim mit 200 g Wasser und 1.6 g krystallisierter Soda 9 Stdn. lang gekocht wurden, ergab:

17.65 g <i>o</i> -Nitrobenzamid	= 88 %	der Theorie
0.4 » unverändertes Oxim	= 2 » » »	

Analyse des *o*-Nitro-benzonitrils, aus Wasser umkrystallisiert; voluminöse, wollige, farblose Nadelchen, Schmp. 110°.

0.1446 g Sbst.: 0.2998 g CO₂, 0.0391 g H₂O. — 0.1357 g Sbst.: 22.2 ccm N (12.8°, 739 mm).

C₇H₄N₂O₂. Ber. C 56.72, H 2.72, N 18.96.
Gef. » 56.54, » 3.02, » 18.91.

Das aus Wasser krystallisierte *o*-Nitro-benzamid schmolz bei 174—175°.

0.1582 g Sbst.: 23 ccm N (12.9°, 746 mm).

C₇H₆N₂O₃. Ber. N 16.90. Gef. N 16.91.

Bei der Ausführung vorstehender Arbeit habe ich mich der regen und sachkundigen Beihilfe von Hrn. Dr. W. Glahn erfreut.

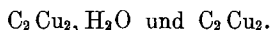
597. Johannes Scheiber: Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Kupfer-acetyläurs.

[Mitteilung aus d. Laborat. f. Angew. Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1908.)

Gelegentlich einer Arbeit über die analytische Verwendbarkeit des Kupferacetyläurs erwies es sich als notwendig, hinsichtlich der Zusammensetzung und Konstitution dieses Stoffes einige Aufklärungen anzustreben, worüber im Folgenden kurz berichtet sei.

Für die empirische Zusammensetzung des Acetylenkupfers kommen heute noch zwei Formeln in Betracht, nämlich



Die erstere wurde 1874 von Blochmann¹⁾ aufgestellt und löste die älteren Formulierungen von Berthelot (C₂CuH + n CuO²⁾ bzw. [C₂Cu₂H]₂O³⁾) und Reboul (C₂CuH)⁴⁾ ab. Späterhin erfuhr sie aber Angriffe⁵⁾ und wurde allmählich durch das zweite der vorstehenden Symbole ersetzt, welches Keiser⁶⁾ 1892 bewiesen hatte. Lange Zeit hindurch scheint man dann der eventuellen Existenz eines

1) Ann. d. Chem. **173**, 176 [1874]; diese Berichte **7**, 274 [1874].

2) Ann. d. Chem. **123**, 214 [1862]; Compt. rend **54**, 1044 [1862].

3) Ann. d. Chem. **138**, 245 [1866]; **139**, 150, 374 [1866]; Compt. rend. **62**, 455 [1866].

4) Ann. d. Chem. **124**, 267 [1862]; Compt. rend. **54**, 1229 [1862].

5) Z. B. Liebermann und Damerow, diese Berichte **25**, 1097 [1892].

6) Amer. Chem. Journ. **14**, 285 [1892].