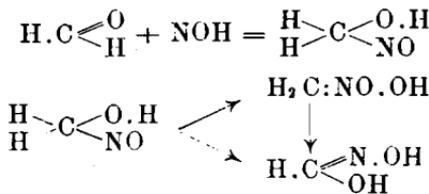


durch **Bestrahlung** von wäßrigen formaldehydischen oder methylalkoholischen Lösungen von **Kaliumnitrat** bzw. -nitrit durch Tageslicht. Diese Reaktion ist unterdessen mit positivem Erfolg auf verschiedenste aliphatische Alkohole und Aldehyde ausgedehnt worden, worüber später ausführlich berichtet werden wird.

Ich habe schon in meiner ersten Publikation über dieses Thema¹⁾ die Annahme gemacht, daß durch Lichtenergie aus dem Kaliumnitrat und weiter aus dem Kaliumnitrit ein Molekül Sauerstoff abgespalten wird; das freigewordene Nitrosyl (bzw. Nitrosylkalium) tritt dann im Sinne der Angelischen Reaktion in das Aldehydmolekül ein.

In einer späteren Publikation, betitelt »Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation und über eine neue Hypothese der Bildung von Vorstufen der Eiweißkörper in den Pflanzen«²⁾, habe ich für meine Licht-Reaktion eine nähere Erklärung gesucht und bin dabei zu folgender Auffassung gelangt: »In einer belichteten formaldehydischen (methylalkoholischen) Kaliumnitrit-Lösung lagert sich das gebildete Nitrosyl bzw. Nitrosylkalium zunächst an das Formaldehydmolekül an und bildet als unfaßbare Zwischenstufe Nitroso-methylalkohol, welcher sich aber momentan in Methylen-nitronsäure umlagert. Im Methylen-nitronsäure-Molekül kann nun ebenfalls wieder eine Umlagerung stattfinden und Form-hydroxamsäure entstehen; möglicherweise entsteht, diese zum Teil, oder vielleicht auch vollkommen, direkt aus Nitroso-methylalkohol³⁾.



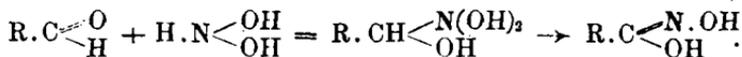
¹⁾ l. c. ²⁾ Zentralbl. f. Bakt., Parasit. u. Infekt., II. Abh., **32**, 511 [1912].

³⁾ Ich schrieb in der erwähnten Publikation, daß die Annahme der Bildung von Nitroso-methylalkohol und dessen Umlagerung in Form-hydroxamsäure durch die Arbeiten von Bamberger und Rüst (B. **34**, 2031 [Note 3] [1901]; B. **35**, 45 [1902]) über die »Umlagerung von Nitro-paraffinen durch Säuren« unterstützt wird, indem diese beiden Forscher durch Einwirkung von eisgekühlter Salzsäure auf Nitro-äthylalkohol, sowohl Nitroso-äthylalkohol als auch Acet-hydroxamsäure erhielten. Hr. Prof. Bamberger hatte die Liebesswürdigkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, daß die Bildung des Nitroso-äthylalkohols an der auftretenden blaugrünen Färbung nicht bewiesen, sondern bloß vermutet wurde.

Hr. Prof. Bamberger bemerkt hierzu: Steinkopf und Jürgens sagen (J. pr. [2] **84**, 688), »schon von Bamberger und Rüst wurde die beim

Wenn der oben beschriebene Verlauf der Reaktion zwischen Nitrosylkalium (bezw. Nitrosyl) und Formaldehyd wirklich unter primärer Bildung von Nitroso-methylalkoholat verläuft, dann sollte auch hier, wenigstens vorübergehend, eine blaugrüne Färbung der Nitrosoverbindung wahrzunehmen sein.

Angeli nimmt bei seiner Aldehydreaktion ebenfalls eine labile Zwischenstufe an; er glaubt, daß das Dioxy-ammoniak, $\text{H.N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, sich zuerst an den Aldehyd anlagert.



Vom Auftreten einer blaugrünen Färbung bei Ausführung der Aldehydreaktion von Angeli ist unseres Wissens nichts bekannt geworden. Wir haben die Angelische Reaktion mit verschiedenen Aldehyden wiederholt und unter gewöhnlichen Umständen auch keine Färbung gesehen.

Durch einige Versuche wurde jedoch konstatiert, daß eine blaugrüne Färbung beim Zusammenmischen von wäßriger Lösung des Angeli-Salzes und Aldehyd tatsächlich auftritt, nur entzieht sich diese, weil sie äußerst rasch verschwindet, gewöhnlich der Beobachtung. Durch geeignete Zusätze gelingt es nun, diese tief blaugrüne Färbung für 5—25 Sekunden festzubaluten.

Am besten gelingt das Festhalten der blaugrünen Färbung durch Zugabe von essigsäurem Methyl, welches sich mit Wasser ziemlich gut mischt und auf diese Weise am schnellsten den in der wäßrigen Lösung gebildeten Nitroso-methylalkohol löst, wodurch dieser vor Umlagerung einen Moment geschützt wird.

Zur Ausführung des Experimentes löst man am besten das Angeli-Salz in wenig Wasser, versetzt mit einem großen Überschuß an essigsäurem Methyl und schüttelt kräftig durch. Nun gibt man auf einmal unter Umschwenken die wäßrige Formaldehydlösung hinzu, das essigsäure Methyl färbt sich nun tief blaugrün, welche Färbung manchmal bis zu 25 Sekunden anhält.

An Stelle von essigsäurem Methyl kann man auch Aceton, essigsäures Äthyl oder andere mit Wasser mischbare Lösungsmittel verwenden. Auch durch Zugabe von Gelatinelösung zu der wäßrigen Lösung des Angeli-Salzes kann man die blaugrüne Fär-

Eintropfen einer alkalischen Nitro-äthan-Lösung in kalte Salzsäure entstehende, sehr vergängliche, himmelblaue Färbung durch die Anwesenheit von Nitroso-äthylalkohol ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$) erklärt, ohne daß sie aber den Schluß zogen, daß die Bildung der Hydroxamsäure sich über diese Nitroso-alkohole vollziehen könne. Das »können« ist selbstverständlich.

bung blitzartig wahrnehmen. Mit Acetaldehyd verläuft die Reaktion vollkommen analog. Bemerkenswert wollen wir hier noch, daß das Reaktionsgemisch bis zum Schluß stark alkalisch reagiert, wodurch die Bildung von Pseudonitrolen vollkommen ausgeschlossen wird.

Auf Grund dieser Reaktion kann man nun mit größter Sicherheit annehmen, daß bei der Angelischen Aldehydreaktion zunächst labile Zwischenprodukte vom Charakter der Nitroso-alkohole bzw. Nitroso-alkoholate entstehen.

Die hier beschriebenen Versuche waren bereits seit einiger Zeit beendet, als die Arbeit von Steinkopf und Jürgens¹⁾ erschien, welche Chemiker auf anderem Wege zu ähnlichen Resultaten gelangt sind.

Steinkopf und Jürgens gelang es, das in Lösung blaufärbte α -Chlor- α -nitroso-äthan durch Einleiten von Salzsäure in eine absolut-ätherische Suspension von Nitro-äthannatrium in Krystallen zu isolieren.

Steinkopf und Jürgens stellen auf Grund verschiedener interessanter Beobachtungen die Vermutung auf, daß für *aci*-Nitrokörper die alte Hantzschsche Formel, $\text{R.CH}-\underset{\text{O}}{\text{N}}\cdot\text{OH}$, der Michael-

Nefschens, $\text{R.CH:N}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$, vorzuziehen sei. Unter verschiedenen anderen Argumenten führen sie auch an, daß eine intramolekulare Oxydation bei der Spaltung der *aci*-Nitrokörper in Aldehyd und Nitrosyl und ferner die Annahme einer Abspaltung von Sauerstoff aus dem *aci*-Nitrokörper und Bildung von Oximen und darauffolgende sekundäre Spaltung der Oxime in Aldehyd und Nitrosyl, durch die an Oximen ausgeführten Oxydationen nicht gestützt wird. Wie Hr. Mayer und ich in der vorhergehenden Abhandlung und ich auch schon früher²⁾ gezeigt haben, wird aus aliphatischen Nitrokörpern im Licht sehr leicht Sauerstoff abgespalten. Dabei entsteht intermediär das entsprechende Oxim und durch intensivere Belichtung die entsprechende Hydroxamsäure.

Eine mit Quecksilberlicht belichtete wäßrige, neutrale Nitromethan-Lösung wird zunächst sauer und gibt Konowaloffsche Eisenreaktion. Durch intensivere Bestrahlung aber tritt die typisch violettstichige Hydroxamsäure-Eisenreaktion auf. Daneben kann man Formaldehyd und Nitrosyl bzw. salpetrige Säure deutlich nachweisen, aus welchen Spaltungsprodukten höchstwahrscheinlich durch sekundäre Reaktion Hydroxamsäure entstanden sein dürfte. Durch diese Beobachtung wird die Nefsche Anschauung einer intramolekularen Oxy-

¹⁾ J. pr. [2] 84, 686 [1911]. ²⁾ l. c.

dation bei dem Zerfall von *aci*-Nitrokörpern in Aldehyd und Nitrosyl stark gestützt.

Daß eine Nitromethan-Lösung im Licht zunächst in die *aci*-Form übergeht, ergibt sich auch aus einem früheren Versuch, bei welchem gezeigt wurde, daß Nitromethan und Formaldehyd belichtet Isonitrobutylglycerin liefern¹⁾.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

228. Julius Schmidt und August Sigwart: Überführung von Carbazol in Dimethyl-di-cyclopentyl, einen im Erdöl vorkommenden Kohlenwasserstoff.

[Mitt. a. d. Labor. f. reine u. pharmaz. Chemie an d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 8. Juni 1912.)

Gelegentlich einer näheren Untersuchung von Hexahydro-carbazol ergab sich die Notwendigkeit, die Vorschrift von Graebe und Glaser²⁾ zur Darstellung dieser Verbindung zu verbessern, was uns dazu führte, das Verhalten des Carbazols gegen Jodwasserstoff und Phosphor eingehend zu studieren.

Die genannten Autoren schreiben für die Hydrierung mit Jodwasserstoff und Phosphor eine Temperatur von 200—250° vor, wobei man nur geringe Ausbeuten an Hexahydrocarbazol erhält. Meist tritt hierbei starke Verharzung oder Verkohlung ein, oder es bilden sich geringe Mengen höher hydrierter Produkte.

Wir haben eine Reihe von einschlägigen Versuchen³⁾ ausgeführt und hierbei zunächst gefunden, daß schon bei einer Temperatur von ca. 130° die Hydrierung vor sich geht, und daß andererseits vermehrter Phosphorzusatz die Verharzung sehr zurückdrängt. So konnten wir schließlich Hexahydrocarbazol in quantitativer Ausbeute und in sehr reinem Zustande gewinnen.

Nach diesem günstigen Ergebnis glaubten wir, durch Steigerung der Temperatur, sowie der Mengen von Jodwasserstoff und Phosphor noch höher hydrierte Carbazole erhalten zu können. Doch gelang es nicht, in dieser Richtung befriedigende Resultate zu erzielen; wir erhielten nur zweimal einige Tropfen eines höher hydrierten Carbazols,

¹⁾ l. c. ²⁾ Graebe und Glaser, A. 163, 343 [1872].

³⁾ Sie sind in der Dissertation von A. Sigwart, Stuttgart 1911 (C. J. Beckerts Universitätsbuchdruckerei, Würzburg) tabellarisch zusammengestellt.